

Verbindung,  $C_{10}H_5Br_2O_4$ , welche sich durch ein eigenthümliches Verhalten auszeichnet; sie kann in die Verbindung,  $C_9H_4Br_2O_2$ , übergeführt werden.

Das Nähere darüber werden wir in einer zweiten Mittheilung bringen <sup>1)</sup>.

### 315. A. Marquardt: Ueber Wismuthalkyle.

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

(Eingegangen am 13. Mai.)

Von den Verbindungen des Wismuths mit den Alcoholradicalen war bis jetzt nur das Wismuthäthyl bekannt, das zuerst von Löwig <sup>2)</sup> erhalten und später von Breed <sup>3)</sup> und besonders von Dünhaupt <sup>4)</sup> etwas näher charakterisirt wurde. Dass diese Verbindungen seitdem (1854) nicht weiter untersucht wurden, liegt im Wesentlichen wohl darin, dass einerseits die bis jetzt angewandte Methode — Einwirkung von Jodalkyl auf Wismuthkalium — eine mühevoll und umständliche war und andererseits die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen Schwierigkeiten voraussehen liessen. Von Hrn. Prof. Michaelis zur näheren Untersuchung der Wismuthalkyle veranlasst, war es deshalb zunächst mein Bestreben, eine einfache und glatte Methode zur Darstellung dieser Verbindungen zu finden. Der nächstliegende Weg, Einwirkung von Zinkalkyl auf Wismuthchlorid, war deswegen in dieser Form voraussichtlich nicht anwendbar, weil das Wismuthchlorid in indifferenten Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Petroleumäther u. s. w. nicht löslich ist. Durch die Beobachtung, dass Wismuthbromid dagegen in Aether sehr leicht löslich ist, und eine solche Lösung sich glatt mit Zinkalkyl umsetzt, war die gesuchte Methode gefunden. Die Ausführung derselben entspricht im Wesentlichen der von A. W. Hofmann zur Darstellung von Phosphinen und Arsinen angewandten. In einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, welcher mit dreifach durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen ist, lässt man langsam durch einen

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mittheilung wird C. Gerland in dem Journ. of the Chem. Soc. bringen.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 75, 355.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 82, 106 (1852).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 92, 371 (1854).

Scheidetrichter eine Lösung von Wismuthbromid<sup>1)</sup> in wasserfreiem Aether zu einer ätherischen Lösung von Zinkalkyl im Verhältniss von 2 Molekülen  $\text{BiBr}_3$  zu etwas mehr als 3 Molekülen Zinkalkyl fliessen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei allmählig, doch ist die Reaction nicht so heftig, dass man dabei den Kolben selbst zu kühlen braucht. Nach Beendigung derselben destillirt man den Aether im Kohlensäurestrom ab und zersetzt die zurückbleibende ölige Doppelverbindung von Wismuthalkyl und Zinkbromid in einer Wasserstoffatmosphäre durch einen Ueberschuss von Natronlauge, worauf sich das Wismuthalkyl am Boden des Gefässes als leicht bewegliches schweres Oel abscheidet. Um es von der überstehenden wässrigen Flüssigkeit zu trennen, ist der angewandte Kolben zweckmässig mit einem seitlichen Glasrohr, das durch einen Hahn geschlossen werden kann, versehen. Das erhaltene Wismuthalkyl wird dann, wie unten angegeben, durch Destillation gereinigt und in zugeschmolzenen Röhren oder Kölbchen aufbewahrt. Ein geringer Ueberschuss an Zinkalkyl ist bei der Darstellung deshalb nothwendig, weil sonst neben dem Wismuthalkyl ein fester selbstentzündlicher Körper entsteht, der ein Oxyd ist und einem ursprünglich gebildeten Bromid seine Entstehung verdankt. Man kann auch umgekehrt das Zinkalkyl zur Wismuthbromidlösung tropfen lassen; in diesem Fall scheidet sich anfangs ein gelber krystallinischer Körper, eine Doppelverbindung von  $\text{CH}_3 \text{Bi Br}_2$  und  $\text{Zn Br}_2$  in reichlicher Menge ab, der aber bei weiterem Zusatz von Zinkalkyl wieder verschwindet, so dass auch so zuletzt die Doppelverbindung von Wismuthalkyl und Zinkbromid erhalten wird. Die Bildung der Wismuthalkyle verläuft nach der Gleichung:



wenn Ak ein Alkyl bedeutet.

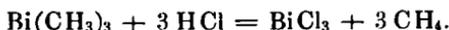
Die Ausbeute ist bei Wismuthaethyl eine sehr gute, bei dem viel flüchtigeren Wismuthmethyl dagegen eine nicht so befriedigende.

#### Wismuthtrimethyl, $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ .

Das Wismuthmethyl ist eine wasserhelle leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmen, die Schleimhäute, besonders die der Nase stark reizenden Geruch und dem specifischen Gewicht 2.30 bei  $18^\circ$ . An der Luft raucht es, entzündet sich jedoch nicht wie die Aethylverbindung, oxydirt sich aber bei Luftzutritt rasch;

<sup>1)</sup> Dies wird leicht erhalten, indem man auf erhitztes gepulvertes Wismuth Brom tropfen lässt und die erhaltene graue oder gelbgraue Masse destillirt. Das Wismuthbromid geht als schwefelgelbe geflossene Masse über, die zerrieben ein ebenso gefärbtes Pulver liefert, das sich in trockenem Aether leicht mit Hinterlassung von etwas Oxybromid löst.

es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Petroleumäther, nicht in Wasser. Im indifferenten Gasstrom siedet es unzersetzt bei 110°, explodirt jedoch heftig beim Erhitzen an der Luft. Auch mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, zersetzt sich aber beim längeren Kochen mit Wasser oder beim Aufbewahren unter demselben. Verdünnte Salz- und Salpetersäure wirken auf dasselbe nicht resp. nur langsam ein, concentrirte Salzsäure zersetzt es unter Entwicklung von Methan, indem eine Lösung von Wismuthchlorid entsteht:



Von rauchender Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung zerstört.

Zur Verbrennung der Verbindung wurde dieselbe in einem mit Stickstoff gefüllten Röhrchen abgewogen; die Substanz in ein Glaskügelchen einzuschmelzen ist nicht rathsam, da sich bei der Verbrennung die Oeffnung des Kügelchens durch ausgeschiedenes Wismuthoxyd leicht verstopft, worauf durch weiteres Erhitzen Explosion eintritt. Die Wismuthbestimmung wurde ausgeführt, indem im Glaskügelchen abgewogene Substanz im eingeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure zersetzt und in der erhaltenen Lösung von Wismuthnitrat das Wismuth in gewöhnlicher Weise bestimmt wurde.

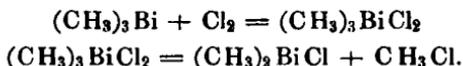
0.8777 g Substanz gaben 0.456 g Kohlensäure und 0.2685 g Wasser entspr. 14.17 pCt. Kohlenstoff und 3.39 pCt. Wasserstoff.

0.763 g Substanz gaben 0.7 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entspr. 82.22 pCt. Bi.

1.2795 g Substanz gaben 1.1712 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entspr. 82.0 pCt. Bi.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	14.25	14.17	—	— pCt.
H	3.56	3.29	—	— „
Bi	82.18	—	82.22	82.00 „
	100.00			

Das Wismuthmethyl vermag sich nicht mit den Halogenen zu beständigen Additionsproducten zu vereinigen und addirt nicht die Jodalkyle. Leitet man Chlor oder tropft man Brom zu einer mittelst Eis und Kochsalz gekühlten Lösung von Wismuthmethyl in Petroleumäther, so entstehen nur die Monohalogenderivate  $(\text{CH}_3)_2\text{BiCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$  neben Halogenmethyl. Da jedoch von A. Michaelis und A. Polis<sup>1)</sup> nachgewiesen worden ist, dass das Wismuthphenyl leicht Chlor und Brom addirt, so muss angenommen werden, dass die Bildung dieser Verbindungen in zwei Phasen erfolgt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 55.

Eine Zersetzung, wie die nach der zweiten Gleichung angenommene, tritt ja bei vielen derartigen Verbindungen ein. Ich erinnere nur daran, dass das Arsentrimethylchlorid beim Erhitzen Dimethylarsenchlorür und Chlormethyl, das Arsendimethyltrichlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$  in gleicher Weise Monomethylarsenchlorür  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$  und Chlormethyl liefert und dass das Arsenmonomethyltetrachlorid  $\text{CH}_3\text{AsCl}_4$  nur in sehr niedriger Temperatur beständig ist, bei gewöhnlicher Temperatur aber sogleich in Chlormethyl und Arsenchlorür zerfällt. Die Nichtexistenz der Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{BiCl}_2$  beruht daher mit grosser Wahrscheinlichkeit auf der geringen Affinität von Methyl zu Wismuth, die aus den gesammten Eigenschaften des Wismuthmethyls sowie seiner im nachstehenden beschriebenen Derivate hervorgeht.

#### Wismuthtriäthyl, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Diese, schon früher von Breed und Dünhaupt, wie oben angegeben, dargestellte Verbindung gleicht im Aeusseren ganz der Methylverbindung. Sie raucht an der Luft stark und entzündet sich, namentlich wenn man einen Tropfen derselben auf Papier bringt, sehr leicht, indem sie mit rothgelber, ebenso gefärbte Dämpfe ausstossender Flamme verbrennt. Das Wismuthäthyl lässt sich wie schon die oben genannten Forscher angeben, bei gewöhnlichem Druck nicht unverändert destilliren, indem es auf  $150^\circ$  erhitzt sich unter starker Detonation zersetzt. Bei vermindertem Druck siedet es dagegen unverändert und zwar unter 79 mm Druck constant bei  $107^\circ$ . In Aether, Alkohol, Eisessig, Petroleumäther löst es sich leicht und ist mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirbar. Die wie bei der Methylverbindung ausgeführte Analyse ergab:

1.0264 g Substanz lieferten 0.905 g Kohlensäure und 0.458 g Wasser.

0.6705 g Substanz lieferten 0.5246 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entspr. 0.4702 g Bi.

	Berechnet	Gefunden
C	24.45	24.32 pCt.
H	5.09	4.95 „
Bi	70.46	70.12 „
	<hr/> 100.00	

Gegen die Halogene sowohl wie gegen Jodalkyle verhält sich die Aethylverbindung der des Methyls entsprechend.

#### Halogenderivate der Wismuthalkyle.

Diese werden durch Einwirkung der Halogene auf die Wismuthalkyle oder durch Wechselwirkung zwischen Wismuthalkyl und Wismuthhalogen erhalten.

Dimethylwismuthchlorid,  $(\text{CH}_3)_2\text{BiCl}$ . Die Verbindung scheidet sich in Flocken aus, wenn man zu einer Lösung von

Wismuthtrimethyl in Petroleumäther, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist, trocknes Chlor leitet. Die Flocken ballen sich nach kurzer Zeit zu einer zähen Masse zusammen, die durch Auswaschen mit einer Mischung von Alkohol und viel Aether gereinigt werden muss. Die Verbindung bildet dann ein weisses mikrokristallinisches Pulver, das trocken an der Luft sich nicht verändert, bei gelindem Erhitzen unter Ausstossung braugelber Dämpfe verbrennt und nicht unzersetzt umkristallisirt werden kann. Die Analyse liess daher auch keine scharf stimmenden Zahlen erwarten.

0.3045 g Substanz lieferten 0.1673 g Chlorsilber entsprechend 0.0415 g Chlor.

	Gefunden	Berechnet
Cl	13.03	13.63 pCt.

Das Dimethylwismuthchlorid entsteht nach der Gleichung:



Es schmilzt unter Abhaltung der Luft bei  $116^\circ$  und löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether.

Dimethylwismuthbromid,  $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$ . Lässt man zu einer abgekühlten Lösung von Wismuthmethyl in Petroleumäther in einer indifferenten Gasatmosphäre tropfenweise die berechnete Menge von Brom fliessen, so fällt diese Verbindung als weisses Pulver aus, das nach dem Auswaschen mit Petroleumäther oder Aethyläther rein ist. Eine Verbrennung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0.7934 g Bromid lieferten 0.2062 g Kohlensäure und 0.137 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	7.56	7.22 pCt.
H	0.28	0.18 >

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft haltbar, entzündet sich jedoch leicht beim Erwärmen, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und lässt sich nicht unzersetzt umkristallisiren.

Monomethylwismuthchlorid,  $\text{CH}_3\text{BiCl}_2$ . Diese Verbindung erhält man durch Einwirkung von Chlorwismuth auf Wismuthmethyl:



Das Wismuthchlorid wird in Eisessig gelöst und die berechnete Menge von Wismuthmethyl hinzugefügt. Nach einigem Stehen kristallisirt dann das Monomethylwismuthchlorid aus der Lösung in gelblich weissen Blättchen aus. Dieselben schmelzen bei  $242^\circ$  und sind in Alkohol und in Eisessig ziemlich schwer, in Aether unlöslich.

0.1248 g Substanz lieferten 0.12 g Chlorsilber, entsprechend 0.02976 g Chlor.

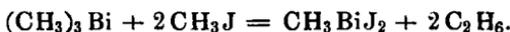
	Berechnet	Gefunden
Cl	23.93	23.99 pCt.

Monomethylwismuthbromid,  $\text{CH}_3\text{BiBr}_2$ , bildet sich in analoger Weise, indem man eine ätherische Lösung von Wismuthbromid in eine ebensolche Lösung von Wismuthmethyl eintropfen lässt und scheidet sich sogleich als gelbes Pulver aus, das in Aether unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Benzol schwer löslich ist. Es schmilzt bei  $214^\circ$  und ist an der Luft beständig.

0.2622 g Substanz gaben 0.257 g Bromsilber, entsprechend 0.10935 g Brom.

	Berechnet	Gefunden
Br	41.7	41.83 pCt.

Monomethylwismuthjodid,  $\text{CH}_3\text{BiJ}_2$ . Diese Verbindung lässt sich nicht analog dem Chlorid und Bromid darstellen, da das Wismuthjodid sich in den entsprechenden Lösungsmitteln unlöslich zeigte. Man erhält es jedoch leicht durch Erhitzen von Jodmethyl mit Wismuthmethyl. Diese Substanzen wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, im zugeschmolzenen Rohr auf  $150^\circ$  erhitzt zeigt sich ebenfalls keine Veränderung, bei  $200^\circ$  jedoch scheidet sich Wismuthmethyljodid in Krystallen aus unter gleichzeitiger Bildung von Aethan:



Mit Eisessig abgespült und im Vacuum getrocknet, bildet die Verbindung glänzende, ziegelrothe, im auffallenden Lichte grün erscheinende Krystalle, die in Aether unlöslich, in heissem Eisessig schwer und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Am Licht schwärzt sich die Verbindung und schmilzt bei  $225^\circ$  unter Zersetzung.

0.3492 g Substanz gaben 0.3409 g Jodsilber entsprechend 0.18453 g Jod.

0.3803 g Substanz gaben 0.3748 g Jodsilber entsprechend 0.2025 g Jod.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
J	53.21	52.87	53.21 pCt.

Diäthylwismuthbromid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BiBr}$ , scheidet sich durch Zusatz von Brom zu einer abgekühlten Lösung von Wismuthäthyl in Petroleumäther zunächst als zähe Masse aus, die beim Behandeln mit Alkohol und Aether pulverig wird. Es entzündet sich an der Luft und verbrennt unter Hinterlassung von Wismuthoxyd.

Monoäthylwismuthchlorid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BiCl}_2$ , und Monoäthylwismuthbromid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BiBr}_2$ , werden wie die Methylverbindungen erhalten. Die erstere Verbindung bildet gelblich weisse, tafelförmige Krystalle und entsteht nach Dünhaupt auch durch Wechselwirkung zwischen Quecksilberchlorid und Wismuthäthyl neben Quecksilberäthylchlorid. Das Wismuthäthyljodid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BiJ}_2$ , durch Erhitzen von Wismuthäthyl mit Jodäthyl erhalten, bildet glänzende gut ausgebildete hellrothe Krystalle.

### Wismuthmethoxyde.

Diese Verbindungen werden am besten durch Zersetzung der Doppelverbindungen von Mono- und Dimethylwismuthbromid mit Bromzink erhalten, welche sich durch Zusatz von Bromwismuth in ätherischer Lösung zu dem Einwirkungsproduct von Bromwismuth auf Zinkmethyl bilden. Setzt man zu der ätherischen Lösung des letzteren die doppelte Menge des schon angewandten Bromwismuths, so scheidet sich die Bromzinkverbindung des Monomethylwismuthbromids sofort als gelbes krystallinisches Pulver aus, das abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und getrocknet, sich unverändert aufbewahren lässt. Auf Zusatz der Hälfte des angewandten Wismuthbromids scheidet sich dagegen die Bromzinkdoppelverbindung des Dimethylwismuthbromides als schweres Oel aus, das sich nur in zugeschmolzenen Gefässen unverändert erhält.

Monomethylwismuthoxyd,  $\text{CH}_3\text{BiO}$ . Behandelt man die genannte Bromzinkdoppelverbindung mit wässriger Natronlauge, so geht dieselbe unter Zersetzung vollständig in Lösung; aus dieser lässt sich keine organische Verbindung mehr abscheiden. Behandelt man die Doppelverbindung mit wässrigem Ammoniak, so zersetzt sie sich langsam unter Abscheidung eines weissen Pulvers und unter Bildung von Methylamin. Das Pulver entzündete sich beim Erhitzen nicht mehr und erwies sich im wesentlichen als Wismuthhydroxyd.

Günstiger verlief die Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung der Zinkdoppelverbindung. Hier findet momentan Zersetzung statt unter Abscheidung eines weissen voluminösen Niederschlages, der sogleich mit der Pumpe abgesogen und nacheinander mit verdünntem Ammoniak, mit Alkohol und zuletzt mit Aether bis zur Entfernung von Brom und Zink ausgewaschen sich als das gesuchte Monomethylwismuthoxyd ergab. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung:

1.1960 g Substanz lieferten 0.1940 g Kohlensäure und 0.1326 g Wasser, entsprechend 0.0529 g Kohlenstoff und 0.01473 g Wasserstoff.

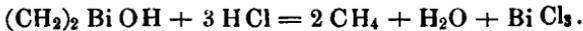
	Berechnet	Gefunden
C	5.03	4.42 pCt.
H	1.25	1.23 »

Das Monomethylwismuthoxyd entzündet sich beim geringsten Erwärmen, mitunter schon bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt unter Ausstossung von Wismuthdämpfen. Es ist in Wasser nicht löslich, frisch gefällt in Natronlauge sehr leicht, getrocknet etwas schwerer<sup>1)</sup>, nicht oder schwer löslich in Ammoniakflüssigkeit.

<sup>1)</sup> Ich will bei dieser Gelegenheit anführen, dass nach meinen Beobachtungen Wismuthhydroxyd keineswegs in Natronlauge ganz unlöslich ist, wie dies in den Lehrbüchern der analytischen Chemie angegeben wird. Versetzt man eine

In verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht auf, es ist mir jedoch noch nicht gelungen ein Salz des Wismuthmethoxyds in fester Form zu erhalten.

Dimethylwismuthhydroxyd,  $(\text{CH}_3)_2 \text{Bi OH}$ . Die als dicke Flüssigkeit abgeschiedene Doppelverbindung von Bromzink und Dimethylwismuthbromid wird schon durch Wasser zersetzt, indem sich eine ölige Flüssigkeit abscheidet, die beim Reiben oder beim erneuerten Behandeln mit Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die das genannte Oxyd darstellt. Es ist selbstentzündlich und verbrennt daher nach dem Trocknen sofort. Auch unter Wasser erleidet es eine allmälige Veränderung und wird von Salzsäure unter Entwicklung von Methan zersetzt:



Mit Jodmethyl erhitzt bildet es schon bei  $100^\circ$  Monomethylwismuthjodid.

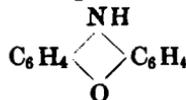
Von Natronlauge wird die genannte Bromzinkdoppelverbindung klar gelöst, von Ammoniak, sowohl wässrigem wie alkoholischem, sofort unter Abscheidung von Wismuthhydroxyd zersetzt. — Ich bin mit der Darstellung von Wismuthamyl und -butyl beschäftigt, um festzustellen, ob diese höheren Homologen vielleicht beständige Halogenadditionsproducte bilden.

Aachen, im Mai 1887.

### 316. Ossian Aschan: Ueber die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *o*-Amidophenol.

(Eingegangen am 12. Mai.)

In einer Mittheilung in dem letzten Hefte dieser Berichte theilt Bernthsen einen Versuch zur Darstellung einer Verbindung mit, welcher er die Zusammensetzung



beilegt und die er Phenazoxin nennt. Ich bin schon seit einiger Zeit

sehr verdünnte Lösung von Wismuthnitrat mit überschüssiger Natronlauge, so löst sich der erst entstandene Niederschlag, besonders beim Erwärmen leicht wieder auf.