

Zu diesem Zweck wurden 20 g der so erhaltenen Verbindung in 100 g Alkohol gelöst, mit wenig Ammoniak vermischt und in die kochende Lösung 100 g Zinkstaub innerhalb 36 Stunden eingetragen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde kochend heiss filtrirt und der überschüssige Zinkstaub mit siedendem Alkohol einige Male extrahirt. Aus den Filtraten schieden sich alsbald weisse, gekrümmte Blättchen ab, die abfiltrirt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und dann aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirt wurden.

So erhielt ich Blätter vom Schmp. 155—156°, die eine starke violette Fluorescenz zeigten und auch fluorescirende Lösungen lieferten. Die Analyse ergab auf die Formel eines Tetramethoxystilbens stimmende Werthe:

$C_{18}H_{20}O_4$. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 71.75, » 6.85.

Mülhausen i/E., Chemie-Schule.

62. L. Vanino und O. Hauser: Verbindungen von Wismuthchlorid mit organischen Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Wismuthchlorid wird aus seinen Lösungen durch aromatische Basen gefällt, theils unter weitergehender Zersetzung, theils jedoch unter Bildung wohlcharakterisirter Verbindungen. Derartige Verbindungen sind bisher nicht dargestellt worden, mit Ausnahme von Wismuthchloridanilin, $BiCl_3(C_6H_5.NH_2)_3$, das Schiff seinen Angaben nach aus einer Lösung von Wismuthoxyd in Salzsäure erhalten hat. Ausserdem theilte uns jüngst Montemartini¹⁾ mit, dass ihm die Darstellung einer Verbindung des Wismuthchlorids mit Pyridin gelungen sei.

Wir haben nun eine Reihe derartiger Verbindungen hergestellt. Als Ausgangsmaterial benutzten wir Wismuthchlorid, in Aceton gelöst. Der in der Literatur allgemein als gutes Lösungsmittel für Wismuthchlorid angegebene absolute Alkohol erwies sich als gänzlich ungeeignet, da selbst der als absolut bezeichnete Alkohol nur stark getrübt Lösungen giebt, die erst auf reichlichen Zusatz von Salzsäure klar werden.

Gewöhnliches Aceton dagegen löst Wismuthtrichlorid sehr rasch und reichlich mit ganz geringer Trübung auf, die Lösung lässt sich

¹⁾ Gazz. chim. 1900 493.

wochenlang aufbewahren, ohne dass sie sich verändert oder trübt. Ist das Wismuthchlorid durch langes Lagern oberflächlich feucht geworden, so schüttelt man es mit einer geringen Menge Aceton und giesst dann die entstandene trübe Flüssigkeit ab. Der Rückstand löst sich dann rasch und klar auf. In diesen Lösungen bewirken organische Basen, je nach ihrem Charakter, verschiedene Niederschläge. Zunächst zeigte sich, dass Anilin, Dimethyl- und Diäthyl-Anilin, sowie die Toluidine nur unter weitergehender Zersetzung reagiren und keine einheitlichen Reactionsproducte liefern. Die Reactionsproducte waren meist amorphe Pulver von klebriger Beschaffenheit mit sehr geringem Gehalt an organischer Base und hohem Wismuthgehalt. So wurde z. B. mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbliches Pulver erhalten mit einem Stickstoffgehalt von 0.63 pCt. Bei -10° resultirte durch Wechselwirkung beider Lösungen ein amorpher, gelber Niederschlag, der, mit Aceton gewaschen, nach dem Trocknen bräunlich erschien. Im Röhrchen erhitzt, lieferte der Körper etwas unverändertes Anilin und Wismuthchlorid, neben theerigen Producten und metallischem Wismuth. Die Analyse des Productes ergab 1.3 pCt. N und 68.4 pCt. Bi. Auch hier liegt somit kaum ein einheitlicher Körper vor.

Aehnliche Resultate ergaben *o*- und *p*-Toluidin; dagegen wurden mit Chinolin, Pyridin, Naphtylamin und Diphenylamin, auch mit Morphin und Anhydroformaldehydanilin, sehr gut charakterisirte Niederschläge erhalten, von denen wir nachstehende Verbindungen näher untersucht haben.

$\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ = Wismuthchloridchinolin,

$\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ = Wismuthjodidchinolin,

$\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}, \text{HCl}$ = 1.1-Wismuthchloridchinolinchlorhydrat,

$(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ = 2.3-Wismuthchloridpyridin,

$\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ = 1.1-Wismuthjodidpyridin,

$(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_3$ = 2.3-Wismuthchloridpyridinchlorhydrat,

$(\text{BiCl}_3)_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.NH}_2)_2$ = 3.2-Wismuthchlorid- α -Naphtylamin,

$(\text{BiJ}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.NH}_2)_2$ = 1.2-Wismuthjodid- α -Naphtylamin.

Wismuthchloridchinolin, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Trägt man Chinolin im Ueberschuss in die Wismuthchloridacetonlösung ein, so entsteht ein weisser, dichter Krystallbrei, der in Aceton etwas löslich ist. Von den Mengenverhältnissen der reagirenden Massen ist die Zusammensetzung des Niederschlages unabhängig. Mit Aceton gewaschen, entspricht er der Formel $\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Ber. Bi 47.2, Cl 24.06, N 3.15.

Gef. » 47.2, » 24.20, » 3.30.

Die Wismuthchloridlösung darf keine überschüssige Säure enthalten, sonst wird der Niederschlag durch das gleichfalls unlösliche Doppelsalz $\text{BiCl}_3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}, \text{HCl})_2$ verunreinigt. Die Eigenschaften des Wismuthchlorids sind in diesem Körper vollständig verdeckt. Er ist so gut wie garnicht hygroskopisch, von kaltem Wasser wird er nur langsam zersetzt, bei der Destillation zerfällt er in Wismuthchlorid und Chinolin.

Wismuthjodidchinolin, $\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Mit Jodkaliumlösung reagirt Wismuthtrichloridchinolin momentan unter Bildung eines sehr schönen, rothen Krystallpulvers. Die Reaction ist bei gewöhnlicher Temperatur auch nach mehrtägigem Stehen nicht vollständig. Zur Darstellung wurden daher 10 g des Wismuthtrichloridchinolins in eine kochend heisse Lösung von 40 g Jodkalium in 80 g Wasser unter heftigem Rühren eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei sofort tiefroth und scheidet nach kurzer Zeit einen rothen Niederschlag ab. Da die Lösung desselben in Jodkalium durch viel Wasser unter Abscheidung von Wismuthmetahydrat reagirt, so wurde der Niederschlag zunächst zur Entfernung von Kaliumchlorid mit 10 pCt. Jodkaliumlösung und dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Analyse ergibt die Formel $\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Ber. J 54.4, N 1.9.

Gef. » 54.5, » 1.7.

Es hat somit ein einfacher Ersatz des Chlors durch Jod stattgefunden, ohne Störung der Verbindung mit Chinolin.

Wismuthchloridchinolin-chlorhydrat, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}, \text{HCl}$.

Wismuthchloridchinolin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf unter Bildung des obigen, in reiner Salzsäure leicht löslichen Salzes. Dampft man derartige Lösungen ein, so erhält man einen krystallinischen Körper von obiger Zusammensetzung.

Ber. Bi 43.4, Cl 30.00.

Gef. » 43.1, » 29.55.

Wismuthchloridpyridin, $(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$.

Da bereits Montemartini¹⁾ eine Beschreibung dieser Verbindung giebt, beschränken wir uns hiermit nur auf die nothwendigsten Angaben. Er erhielt dieselbe aus einer ätherischen Lösung von Wismuthchlorid, wir gelangten zu derselben durch Wechselwirkung einer Wismuthacetonlösung mit überschüssigem Pyridin.

¹⁾ Gazz. chim. 1900, 493.

Das mit Aceton gewaschene, im Exsiccator getrocknete, weisse Pulver entspricht der Formel $(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$.

Ber. Bi 48.09, Cl 24.0, N 4.84.

Gef. » 48.70, » 24.3, » 4.76, 5.0.

Wie die vorher beschriebene, ist auch diese Substanz gegen Wasser ziemlich beständig und giebt nur langsam Salzsäure an dasselbe ab. Der Körper ist nicht hygroskopisch, beim Erhitzen spaltet er sich in Wismuthtrichlorid und Pyridin, durch Alkalien wird er rasch und vollständig zersetzt.

Wismuthjodpyridin, $\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Jodkaliumlösung reagirt schon in der Kälte und in starker Verdünnung mit Pyridinwismuthchlorid unter Bildung eines tiefrothen Pulvers, jedoch ist die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig. Zur Darstellung wurde in eine kochende Lösung von 40 g Jodkalium in 80 g Wasser fein zerriebenes Pyridinwismuthchlorid eingetragen. Es bildet sich hierbei ein tiefrothes, krystallinisches Pulver, während die Jodkaliumlösung eine orangerothe Farbe annimmt. Kochend heiss filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und analysirt, gab die Substanz folgende Zahlen.

Ber. J 58.5, N 2.09.

Gef. » 57.9, » 2.15, 2.2.

Die Verbindung ist in Alkohol und Jodkaliumlösung etwas löslich. Schon sehr geringe Mengen derselben verleihen diesen Lösungsmitteln eine tiefrothe Farbe. Sättigt man kochende Jodkaliumlösung damit, so scheiden sich beim Erkalten geringe Mengen in schönen Nadelchen ab. In verdünnter Salzsäure ist Wismuthjodpyridin leicht löslich mit gelber Farbe. Salzsaure Dämpfe färben es schwarz unter Abscheidung von Wismuthjodid. Beim Erhitzen zersetzt es sich vollständig, ohne zu schmelzen.

2.3-Wismuthchlorid-Pyridinchlorid, $(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_3$.

Wismuthchloridpyridin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf. Es entsteht dabei das salzsaure Salz dieser Verbindung, das man aus der Lösung durch Abdampfen in schönen Krystallnadeln erhält. Dieselben sind in verdünnter Salzsäure ausserordentlich leicht löslich und entsprechen, über Kaliumhydroxyd getrocknet, der Formel $(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_3$.

Ber. Bi 42.7, Cl 32.7.

Gef. » 42.3, 43.0, » 32.5, 33.0.

Die Verbindung zersetzt sich mit Wasser rasch zu Wismuthoxychlorid.

Nach mehrtägigem Stehen einer verdünnten salzsauren Lösung schied sich ein krystallinischer, weisser Niederschlag ab, dessen Zu-

sammensetzung wahrscheinlich dem schon beschriebenen unlöslichen 1.2-Wismuthchloridpyridinchlorhydrat entspricht.

3.2-Wismuthchlorid- α -Naphthylamin, $(\text{BiCl}_3)_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2$.

Eine concentrirte Lösung von α -Naphthylamin, im Ueberschuss zu einer Lösung von Wismuthchlorid in Aceton gegeben, bewirkt in derselben einen weissen, voluminösen, krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist in Aceton, auch in verdünnter Salzsäure etwas löslich; leicht lässt sich derselbe in concentrirter Salzsäure zur Lösung bringen. Die analytischen Werthe des mit Aceton gewaschenen, im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates entsprechen der Formel $\text{BiCl}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2$.

Ber. Bi 50.8, Cl 25.9, N 2.3.

Gef. » 50.9, » 25.9, » 2.6.

Der Körper zersetzt sich sehr leicht mit Wasser. Dampft man die schon erwähnte Lösung in verdünnter Salzsäure ab so scheidet sich alles Naphthylamin als salzsaures Salz in schönen Nadelchen ab. Dieselben enthielten keine Spur Wismuth mehr, woraus hervorgeht, dass der Körper durch verdünnte Salzsäure vollständig in seine Bestandtheile, Wismuthchlorid und Naphthylamin, gespalten wird.

1.2-Wismuthjodid- α -Naphthylamin, $\text{BiJ}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2$.

10 g der oben beschriebenen Wismuthchloridnaphthylaminverbindung wurden in kleinen Portionen unter heftigem Rühren in eine kochende Lösung von 80 g Jodkalium in 100 g Wasser eingetragen. Es bildet sich sofort eine blutrothe Lösung, während sich am Boden des Gefässes eine geschmolzene tiefbraune Masse abscheidet. Nach kurzem Erhitzen wurde heiss filtrirt und die Lösung über Schwefelsäure abgedunstet. Der Körper scheidet sich in langen, zu Bündeln vereinigten Nadeln ab, er besitzt eine prächtige tiefrothe Farbe und lässt sich weder mit Wasser noch mit Alkohol, auch nicht mit Jodkaliumlösung waschen, da selbst letztere etwas zersetzend einwirkt. Er wurde deshalb nach dem Absaugen auf dem Thonteller im Vacuum getrocknet und alsdann analysirt.

$\text{BiJ}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2$. Ber. J 44.77, N 3.19.

Gef. » 45.10, » 3.00.

Die Ausbeute ist eine sehr geringe und beträgt aus 10 g $(\text{BiCl}_3)_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2$ nur 1.2—1.5 g. Mit Anhydroformaldehydanilin erhält man einen fleischfarbenen Niederschlag, mit Cocaïn entsteht ein krystallinischer, weisser Niederschlag von 18.8 pCt. C und 2.5 pCt. H, was einem Körper von $(\text{BiCl}_3)_5(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N})_2$ entsprechen würde. Beide Körper werden noch eingehender untersucht werden.