

### 3. L. Vanino und F. Mußnug: Über einige organische Doppelverbindungen der Wismuthalogenide.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1916.)

Daß die Wismuthalogenide befähigt sind, mit zahlreichen organischen Verbindungen Additionsprodukte zu liefern, ist eine bereits bekannte Tatsache<sup>1)</sup>. Gelegentlich einiger analytischer Versuche mit Thio-harnstoffen kamen uns verschiedene neue derartige Verbindungen unter die Hände. Da sie sämtlich durch gutes Krystallisationsvermögen und schöne (gelbe oder rote) Farben ausgezeichnet waren, haben wir sie eingehender untersucht und bringen in vorliegender Mitteilung Angaben über ihre Darstellung und Eigenschaften.

Die Fähigkeit des Wismutchlorids, mit dem einfachen Thioharnstoff eine gut charakterisierte Doppelverbindung zu liefern, wurde schon vor uns durch K. A. Hofmann und K. L. Gonder beobachtet, worüber Näheres im speziellen Teil unserer Mitteilung zu finden ist. Die aus Folgendem hervorgehende Tatsache, daß stets 1 Mol. Halogenwismut sich mit 3 Mol. Thioharnstoff vereinigt, z. B.  $\text{BiCl}_3$ ,  $3 \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , legt den Gedanken nahe, daß die Wismuthalogenide sich ausschließlich in diesem Verhältnis mit organischen Verbindungen vereinigen. Es ist indessen nicht zu übersehen, daß zahlreiche andere Additionsprodukte organischer Stoffe an Wismuthalogeniden beobachtet wurden, deren Zusammensetzung mit diesem Verhältnis nicht übereinstimmen. Im Anschluß an die Beschreibung der Thioharnstoffderivate gestatten wir uns, auch einige kurze Angaben zu machen über Wismutchlorid-trimethylsulfoniumjodid und über Thiophenolwismut.

#### Experimenteller Teil.

##### Wismutchlorid-thioharnstoff.

K. A. Hofmann und K. L. Gonder haben seinerzeit Verbindungen im Verhältnis 1:2 bzw. 1:3 beschrieben. Sie setzten zu aufgeschlämmtem Wismutchlorid unter Erwärmen Thioharnstoff und erhielten dabei eine tiefrote Lösung, aus der sich beim Verdunsten über Schwefelsäure rote Krystalle abschieden, denen sich später Krystalle zugesellten, welche nach ihren Angaben mittels warmen Eisessigs entfernt wurden. Uns gelang die Darstellung von Verbindungen 1:3 aus alkoholischer Lösung des Wismutchlorids, welche mit etwas kon-

<sup>1)</sup> Vergl. u. a. Kraut, A. 210, 310 [1881]; Prescott, Am. Soc. 20, 96 [1898]; H. Schiff, B. 34, 804 [1901]; K. A. Hofmann, B. 37, 242 [1904]; Hauser und Vanino, B. 33, 2271 [1900]; 34, 416 [1901].

zentrierter Salzsäure versetzt wurde. Diese Lösung ergab mit in Wasser gelöstem Thioharnstoff eine gelbe Ausscheidung, welche abfiltriert und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert die gelbe Modifikation ergab, die aber nach kurzer Zeit in der salzsauren Lösung in die rote überging. Die gleiche Umlagerung trat ein beim Trocknen der Verbindung auf Ton.

Arbeitet man unter Ausschluß von Alkohol, indem man das Wismutchlorid in verdünnter Salzsäure löst und dieser Lösung in Wasser gelösten Thioharnstoff zufügt, so fällt nicht nur die gelbe Modifikation, sondern auch die rote aus, und nach einiger Zeit vollzieht sich quantitativ die Verwandlung der gelben Modifikation in die rote.

Beide Körper ergaben die gleichen Analysenzahlen und zeigten in Bezug auf ihre Löslichkeit die gleichen Verhältnisse. Sie lösten sich leicht mit gelber Farbe in verdünnter Salzsäure, farblos in konzentrierter. Aus letzterer läßt sich der Körper durch Wasser wieder abscheiden; dabei erfolgt zunächst eine Gelbfärbung der Lösung. Der Schmelzpunkt der gelben Modifikation liegt bei  $180^{\circ}$ . Er ist unscharf; die rote Modifikation zeigt denselben scharf bei  $186^{\circ}$ . Die Analyse beider Stoffe ergab die gleichen Zahlen.

$\text{BiCl}_3, 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . Ber. C 6.63, H 2.22, N 15.49.  
Gef. » 6.69, » 2.52, » 15.61.

Die Chlorbestimmungen beziehungsweise Schwefelbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß man die Substanz mit verdünnter Salpetersäure erwärmte. Hierauf wurde die Lösung mit Silbernitrat versetzt und das ausgeschiedene Chlorsilber bestimmt.

Ber. Cl 19.60. Gef. Cl 19.32.

Die Schwefelbestimmung ergab 17.69 statt 17.73 %.

Wismut wurde mittels Formaldehyds und Alkalis abgeschieden.

Ber. Bi 38.32. Gef. Bi 38.07.

#### Wismutchlorid-Phenyl-thioharnstoff.

Zur Darstellung wurden 3 Mol. Phenyl-thioharnstoff mit 1 Mol. Wismutchlorid in konzentrierter Salzsäure in Reaktion gebracht und mit Wasser ausgefällt. Das ausgefällte gelbe Produkt wurde dann in verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Der Körper ist von gelber Farbe, seine Krystalle besitzen warzige Form, der Schmelzpunkt liegt zwischen  $157$ — $158^{\circ}$ . In Alkohol ist derselbe schwer löslich, in Äther, Benzol und Chloroform ist er unlöslich. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

$\text{BiCl}_3, 3\text{NH}_2.\text{CS}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ . Ber. C 32.69, H 3.14, N 10.91, Bi 26.98.  
Gef. » 32.63, » 3.29, » 11.18, » 26.71.

### Wismutchlorid-*o*-Tolyl-thioharnstoff.

Diese Verbindung wurde ebenfalls durch Lösen der Komponenten im molekularen Verhältnis 1:3 in konzentrierter Salzsäure und Ausfällen mit Wasser gewonnen. Dann wurde das Produkt rasch abfiltriert und nach dem Trocknen auf Ton aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es scheidet sich ein Körper in Form von gelben Prismen aus, die einen Schmelzpunkt von 185° zeigen. Derselbe ist wie die Verbindung des Phenyl-thioharnstoffs mit Wismutchlorid in Chloroform, Äther und Benzol unlöslich.

$\text{BiCl}_3, 3\text{NH}_2.\text{CS}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ . Ber. C 35.42, H 3.72, N 10.34, Bi 25.59.  
Gef. » 35.23, » 3.99, » 10.52, » 25.76.

Die gleichen Versuche wurden auch auf Diphenyl-thioharnstoff, Ditolyl-thioharnstoff, Methyl- und Allyl-thioharnstoff ausgedehnt. Es ergeben sich dabei gelbe Verbindungen, welche jedoch alle leicht zersetzlich waren.

Weitere Resultate mit Wismutbromid, -jodid und Antimontrichlorid finden durch folgende Vorschriften ihren Ausdruck.

### Wismutbromid-thioharnstoff.

10 g Wismuttribromid, gelöst in HBr, wurden behufs Darstellung dieser Verbindung mit 5 g Thioharnstoff versetzt. Es krystallisierte ein gelber Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure den Schmp. 193° zeigte.

$\text{BiBr}_3, 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . Ber. N 12.43, Br 35.47.  
Gef. » 12.38, » 35.58.

### Wismutjodid-thioharnstoff.

Diese Verbindung resultiert, wenn man in 20 g Jodkalium, die in 30 ccm kochendem Wasser gelöst wurden, 16 g Wismutchlorid-thioharnstoff einträgt. Nach kurzer Zeit krystallisiert aus der Lösung ein zinnoberroter Körper aus vom Schmp. 164—165°.

$\text{BiJ}_3, 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . Ber. N 10.30, J 46.60.  
Gef. » 10.53, » 46.72.

Ein analoger Versuch mit Antimontrichlorid führte zu keinem befriedigenden Resultat. Es wurde zwar ein citronengelber Körper erhalten, der aber trotz vieler Versuche nicht ganz rein erhalten werden konnte.

$\text{SbCl}_3, 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . Ber. N 17.83. Gef. N 17.27.

Anschließend daran beschäftigten wir uns noch mit der Wechselwirkung von Wismutchlorid mit Trimethylsulfoniumjodid bezw. Thio-phenol. In letzterem Falle entsteht ein Substitutionsprodukt.

### Wismutchlorid-trimethylsulfoniumjodid.

Die Darstellung dieses Körpers gelingt glatt, wenn man Wismutchlorid in möglichst wenig Salzsäure löst und mit Trimethylsulfonium-

jodid<sup>1)</sup> im Verhältnis 1:1 versetzt. Es krystallisiert ein rotgelber Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure den Schmp. 228° zeigte.

$\text{BiCl}_3, (\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ . Ber. C 6.96, H 1.75, S 6.19.  
Gef. » 6.74, » 1.85, » 6.10.

#### Thiophenol-wismut.

Die Verbindung wurde durch Versetzen einer salzsauren Lösung von Wismutchlorid mit Thiophenol erhalten. Es fällt bei dieser Reaktion sofort ein rotes Öl aus, das in kürzester Zeit zu einem rotgelben Körper erstarrt. Zur Reinigung wurde er aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 98—99°.

$(\text{C}_6\text{H}_5.\text{S})_3\text{Bi}$ . Ber. C 40.36, H 2.83, S 17.96.  
Gef. » 40.08, » 3.08, » 18.01.

### 4. F. Kehrman und Knut Stahrfooss: Über die sogenannte Chromoisomerie der Salze des Methyl-phenyl-acridiniums.

[III. vorläufige Mitteilung über Chromoisomerie von Onium-Verbindungen.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1916.)

Gegenüberdem nochmals wiederholten<sup>2)</sup> Versuch Hantzsch', dem einen von uns die Schuld an dem Mißerfolg seiner Bearbeitung des Methyl-phenazoniumjodids aufzubürden, erklären wir, daß wir die in der »Abwehr gegen Hrn. Hantzsch« überschriebenen Mitteilung gegebene aktenmäßige Darstellung als genau den Tatsachen entsprechend Wort für Wort aufrecht erhalten.

Zur Charakterisierung des Geistes, in dem diese Erwiderung geschrieben ist, mag die Hervorhebung eines Umstandes genügen. Er behauptet, ich hätte eine »mehrere Seiten lange Erörterung« geschrieben, auf welche er nur »eine kurze Richtigstellung« geben werde.

Nun beträgt der Umfang meiner Abwehr etwas über drei Berichte-Seiten, während Hantzsch' Erwiderung nur 2½ Seiten lang ist (124 Zeilen gegen 92 Zeilen).

Weiter auf den Inhalt dieser Erwiderung einzugehen, habe ich schon deswegen keine Veranlassung, weil ich fest entschlossen bin,

<sup>1)</sup> Diese Verbindung, bekanntlich früher Trimethylsulfinjodid benannt, wird nur noch im Kahlbaumschen Katalog unter diesem Namen aufgeführt.

<sup>2)</sup> B. 49. 1865 [1916].