

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der
Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.

Ueber einige neue organische Doppelsalze mit Wismutchlorid.

Von L. Vanino und F. Hartl.

(Eingegangen den 15. IV. 1906.)

Im Anschluß an frühere Arbeiten eines der Verfasser¹⁾ wurden weitere Versuche angestellt über die Bildung von Doppelsalzen zwischen organischen Verbindungen mit Wismutchlorid. Zur Darstellung der Doppelsalze wurde wie früher das Wismutchlorid (Kahlbaum) je nach der Löslichkeit des betreffenden organischen Körpers in möglichst wenig Aceton, Alkohol oder Aether gelöst und durch wenige Tropfen konzentrierter Salzsäure vollkommen klar gemacht. Die filtrierten Lösungen wurden noch heiß zu der konzentrierten Lösung der organischen Base tropfenweise und unter stetem Umschütteln gegeben und zwar in einfachem Verhältnis der Molekulargewichte. Die Salze, die dabei ausfallen, enthalten die beiden Bestandteile meist nicht mehr im gleichen Verhältnis, doch wurde zunächst davon abgesehen, durch Aenderung des ursprünglichen Verhältnisses neue Verbindungen darzustellen. Meist erfolgt die Bildung des Niederschlages momentan beim Zusammengießen, außerdem aber beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur. Die Niederschläge wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das Wismut wurde als Sulfid bestimmt.

I. Diphenylaminwismutchlorid.

Diphenylamin und Wismutchlorid wurden im einfachen Verhältnis der Molekulargewichte in möglichst wenig Aceton gelöst, und das Wismutchlorid heiß zur Diphenylaminlösung gegeben. Es entsteht sofort ein sehr reichlicher, weißer Niederschlag mit einem ganz schwachen Stich ins Bläuliche. Das getrocknete Präparat wird bei längerem Stehen an der Luft zuerst gelb, dann grün. Mit NO_2H , NO_3H und H_2O_2 entsteht Blaufärbung. In Aceton, Alkohol, Aether, Chloroform ist der Körper unlöslich, dagegen in konzentrierter Salz- oder Salpetersäure leicht löslich; im Exsikkator läßt sich die Substanz leicht aufbewahren. Beim Kochen mit Wasser wird sie nicht zersetzt,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2271 ff.; 34, 416—20 und 406; 35, 663—66 und 36, 3682 ff. Ferner Ztschr. f. anorg. Chem. 28, 219 u. ff.

dagegen setzt sie sich mit Jodkalium zu einer rotgelben Substanz um. Beim Uebergießen mit Schwefelwasserstoffwasser wird das Salz sofort schwarz gefärbt. Durch Kochen mit Formaldehyd und Kalilauge wird das Wismutchlorid äußerst lebhaft reduziert zu Bi (auch das Jodsaltz); ebenso scheidet unterphosphorige Säure Bi ab, das sich wie ein Silber-
spiegel an das Glas anlegt. Kochen mit Kalilauge zersetzt das Salz nur teilweise unter Abscheidung von gelbem Bi_2O_3 . Es sind schön ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems.

Berechnet auf		Gefunden:			
$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiCl}_2$:		1.	2.	3.	4.
Bi	43,03 %	43,26 %	43,28 %	43,35 %	43,28 %
C	29,81 „	30,01 „	—	—	—
N	2,89 „	2,71 „	—	—	—
H	2,27 „	2,45 „	—	—	—

2. p-Nitrosodiphenylaminwismutchlorid.

10 g Nitrosodiphenylamin wurden in Aceton gelöst und kalt zu einer Lösung von 15,8 g Wismutchlorid in Aceton gegeben. Es entsteht ein dicker Krystallbrei von schwarzer Farbe, unlöslich in Aceton, Alkohol und Aether, dagegen leicht löslich in konzentrierter Salzsäure. Es entsteht dabei eine tief blaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein starker flockiger Niederschlag ausfällt. Die Flüssigkeit wandelt dabei ihre Farbe in Rotviolett um. Durch erneutes Behandeln mit konzentrierter Salzsäure geht der Niederschlag nicht wieder in Lösung; beim Einleiten von SH_2 geht er aber allmählich in Bi_2S_3 über. Auf Gooch filtriert, gibt der Niederschlag an das Waschwasser, besonders an Alkohol tiefrote Färbung ab, und es hinterbleibt reines Bi_2S_3 . Beim Kochen mit Wasser gibt es an das Wasser eine rotviolette Färbung ab. Jodkalium bewirkt auch beim Kochen keine Umsetzung, auch Kalilauge scheidet kein Bi_2O_3 ab. Mit HCOH und KOH tritt leicht Reduktion ein, während unterphosphorige Säure nicht einwirkt. Die Krystalle sind sehr glänzende Nadeln des rhombischen Systems.

Berechnet auf		Gefunden:	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{NO}\cdot\text{BiCl}_2$:		1.	2.
Bi	40,59 %	40,48 %	40,46 %
C	28,12 „	28,22 „	—
H	1,95 „	1,70 „	—
N	5,46 „	5,43 „	5,56 %.

3. 2-Nitrosodimethylanilin-3-Wismutchlorid.

10 g Nitrosodimethylanilin wurden in Aceton gelöst und zur Auflösung von 21 g BiCl_3 gegeben. Es scheidet sich sofort ein dicker

gelbbrauner Niederschlag ab, unlöslich in Aceton, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Er wird beim Kochen mit Wasser nicht zerlegt, reagiert dagegen mit Jodkalium unter Bildung eines tiefrot gefärbten Niederschlages. Mit SH_2 wird er sofort schwarz gefärbt, mit Kalilauge wird er nicht zerlegt. Mit HCOH und KOH tritt beim Kochen Reduktion ein. In unterphosphoriger Säure löst er sich erst vollständig auf, dann wird er reduziert. Er ist ein mikrokristallinisches Pulver.

Berechnet auf		Gefunden:			
$2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot 3\text{BiCl}_3$:		1.	2.	3.	4.
Bi	50,20%	49,94%	49,84%	49,92%	49,96%
C	15,44 "	15,28 "	—	—	—
N	4,50 "	4,79 "	—	—	—
H	1,60 "	1,51 "	—	—	—

4. Aldehydammoniakwismutchlorid.

Beim Zusammengießen einer Acetonlösung von Aldehydammoniak mit Wismutchlorid, gleichviel in welchen Mengenverhältnissen, entsteht ein hellbrauner Niederschlag, der sich selbst in verdünnter Salz- und Salpetersäure leicht löst, gegen die organischen Solventien aber beständig ist. Kochen mit Wasser oder Kalilauge verändert den Körper nicht, mit Jodkalium färbt sich der Niederschlag sofort braunrot. Kalilauge und Formaldehyd bewirken unter lebhafter Gasentwicklung Reduktion zu metallischem Wismut, ebenso unterphosphorige Säure. Mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser übergossen, tritt sofort Schwarzfärbung ein. Der Körper ist anscheinend nach dem regulären System kristallisiert. Wie sich bei der Analyse herausstellte, enthält der Körper jedenfalls nicht das gewöhnliche Aldehydammoniak, sondern die polymerisierte, wasserfreie Form $(\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{NH})_3$, d. h. ein polymeres Aethylidenimin.

Berechnet auf		Gefunden:		
$(\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{NH})_3\cdot 3\text{BiCl}_3$:		1.	2.	3.
Bi	58,23%	58,32%	58,24%	58,48%
C	6,71 "	6,45 "	—	—
H	1,39 "	1,58 "	—	—
N	3,91 "	3,92 "	—	—

5. Methylaminchlorhydratwismutchlorid.

2,5 g Methylaminchlorhydrat wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 11,6 g BiCl_3 versetzt. Es bildet sich ein sehr schön kristallisierter, glänzend weißer Niederschlag, der mit Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Das

Salz wird durch Wasser zerlegt, wobei BiOCl ausfällt; mit Jodkalium entstehen gelbe Krystalle. Schwefelwasserstoff bewirkt sofort Schwarzfärbung. Durch Kalilauge wird es leicht zerlegt unter Abscheidung von Bi_2O_3 . Formaldehyd und Kalilauge reduzieren das BiCl_3 zum metallischen Bi. In unterphosphoriger Säure löst sich das Salz erst auf, dann tritt Reduktion ein. Die Krystalle sind lange, biegsame, eng verfilzte Nadeln des hexagonalen Systems.

Berechnet auf	Gefunden:			
$3\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{ClH}\cdot 2\text{BiCl}_3$:	1.	2.	3.	4.
Bi 50,06	50,40%	49,74%	49,87%	49,98%
C 4,33	4,28 „	—	—	—
N 5,05	4,97 „	4,90%	—	—
H 2,16	2,35 „	—	—	—

6. Rheumatinwismutchlorid.

Das Rheumatin ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}\cdot\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$) gibt in Aceton oder Alkohol gelöst, mit Wismutchlorid einen weißen, krystallinischen Niederschlag. In Alkohol, Aether, Aceton, Benzol usw. ist er unlöslich, dagegen in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich. Beim Kochen in Wasser oder Kalilauge ist der Körper beständig. Kalilauge und Formaldehyd scheiden Wismut ab. In unterphosphoriger Säure löst sich der Körper erst auf, bei längerem Kochen tritt Reduktion ein. Mit Jodkalium reagiert der Körper ebenfalls erst beim Kochen unter Bildung eines orangeroten Niederschlages. Beim Uebergießen mit Schwefelwasserstoff tritt Schwarzfärbung ein. Die Krystalle erscheinen als kleine, dicht verfilzte Nadeln.

Berechnet auf	Gefunden:				
$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\cdot\text{N}_2\cdot\text{O}_7\cdot 2\text{BiCl}_3$:	1.	2.	3.	4.	5.
Bi 34,36	34,34%	34,71%	34,56%	34,58%	34,29%
C 33,69	33,39 „	—	—	—	—
H 2,80	2,99 „	—	—	—	—
N 2,31	2,37 „	—	—	—	—

7. Chinapheninwismutchlorid.

Chinaphenin, ein braunrotes Pulver von der Formel $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_{20}\cdot\text{H}_{23}\cdot\text{N}_2\text{O} \end{smallmatrix}$ gibt, in Aceton gelöst, beim Zusammen gießen mit einer Wismutchloridacetonlösung einen starken gelben Niederschlag, der zuerst zu Klumpen geballt ist, sich aber bei leichtem Schütteln zu einem feinen Pulver verteilt. Dieses ist unlöslich in Alkohol, Aceton u. s. w., löst sich aber leicht in Salz- und Salpetersäure. Der Niederschlag, der nachher mit Schwefelwasserstoff ent-

steht, muß sehr stark mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen werden, da sich sehr viel Schwefel abscheidet. Wasser- und Kalilauge zersetzen den Körper nur teilweise, mit Jodkalium gibt er einen gelben Niederschlag. Kalilauge und Formaldehyd scheiden Wismut ab, ebenso unterphosphorige Säure, in der sich der Körper zuerst vollständig löst. Schwefelwasserstoff färbt ihn sofort schwarz. Die Krystalle erscheinen als dicke, unvollkommen ausgebildete Täfelchen. Wie die Analysen ergaben, spaltet das Chinaphenin bei der Vereinigung mit Wismutchlorid unter dem Einfluß der wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure jedenfalls Alkohol ab.

Berechnet auf	Gefunden:		
$2\text{CO} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_9\text{H}_5 \\ \text{O} \text{C}_{30}\text{H}_{28} \cdot \text{N}_3\text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \cdot 5\text{BiCl}_3:$	1.	2.	3.
Bi 42,31 %	42,49 %	42,31 %	42,53 %
C 26,36 „	26,74 „	—	—
H 2,36 „	2,63 „	—	—
N 3,42 „	3,52 „	3,47 %	—

8. Piperazinwismutchlorid.

Das Piperazin wurde ebenfalls in Aceton gelöst, und mit Wismutchlorid versetzt. Der entstehende Niederschlag fällt zuerst, in Klumpen zusammengeballt, aus, läßt sich aber leicht verschütteln zu einem feinen weißen Pulver, das in den organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, sich aber in verdünnter Salzsäure leicht löst. Durch Kochen mit Wasser wird BiOCl abgeschieden, durch Kochen mit Kalilauge Bi_2O_3 . Mit Jodkaliumlösung bildet sich sofort ein orangefarbiger Niederschlag, mit SH_2 entsteht sofort Schwarzfärbung. In unterphosphoriger Säure löst sich der Körper auf, dann tritt Reduktion ein; ebenso reduziert Kalilauge und Formaldehyd. Der Körper besteht aus kleinen quadratischen Krystallen.

Berechnet auf	Gefunden:		
$2\text{NH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{NH} \cdot 3\text{BiCl}_3:$	1.	2.	3.
Bi 55,96 %	55,11 %	55,16 %	55,17 %
C 8,60 „	8,25 „	—	—
H 1,79 „	2,00 „	—	—
N 5,02 „	4,87 „	—	—

Noch bemerken möchten wir, daß bis jetzt über diese Körper keine physiologischen Versuche angestellt wurden.