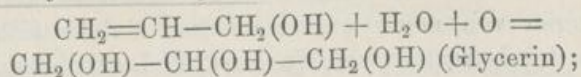


Cyan, unterchlorige Säure u. s. f. Durch vorsichtige Oxydation wird er in Glycerin übergeführt:



durch anders geleitete Oxydation bildet er den Aldehyd (Acrolein) und die Säure (Acrylsäure) mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, ist also ein primärer Alkohol; daher obige *Constitutionsformel*.

Monobromallylalkohol, $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, entsteht aus Tribromhydrin durch successive Behandlung mit Kali und dann kohlen-saurem Kali. Flüssig, Siedepunkt 155° .

Von höheren Homologen sind verschiedene bekannt.

C. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\cdot\text{OH}$.

Diese Alkohole sind Derivate des Acetylen resp. seiner eigentlichen und uneigentlichen Homologen (welche letztere auch „Diolfine“ genannt werden). Sie zeigen daher ausser den all-gemeinen Eigenschaften der Alkohole diejenigen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und können 4 Atome Wasserstoff, Chlor, Brom, resp. 2 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff etc. addiren. Soweit sie die Gruppe $-\text{C}\equiv\text{CH}$, s. S. 63, enthalten, liefern sie ferner mit ammoniakalischer Kupferoxydul- oder Silberlösung explosive Niederschläge (erstere z. B. gelb, letztere weiss), wie $\text{C}_3\text{H}_2\text{Ag}(\text{OH})$, welche durch Säuren wieder rückwärts zersetzt werden.

Propargylalkohol (Propinol), $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, $=\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}$, wird aus Monobromallylalkohol durch Abspaltung von Brom-wasserstoff mittelst Kali erhalten. Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, etwas höher als Normalpropyl-alkohol siedend (114°). Addirt direct 4 Atome Brom.

Geraniol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, $=(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ (?), ein angenehm riechendes, aus Geraniumöl isolirbares Oel von S.-P. $\{121^\circ\}$ (17 mm), das durch Oxydation Citral giebt. Identisch (?) ist das im Rosenöl enthaltene Rhodinol.

Isomer und sehr ähnlich, aber keine primären Alkohole, sind d- und l-Linalool, aus Linaloearten.

IV. Derivate der Alkohole.

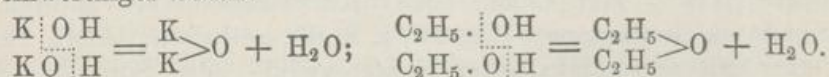
Dieselben zerfallen in sechs Abtheilungen: 1. Aether; 2. Thio-derivate; 3. Säurederivate; 4. Stickstoffbasen; 5. Phosphor- etc. -basen; 6. Organometalle.

A. Eigentliche Aether (alkoholische Aether).

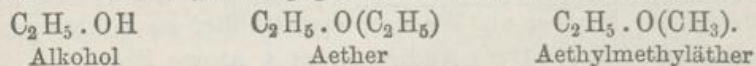
Unter Aethern der (einwerthigen) Alkohole versteht man Verbindungen von neutralem Charakter, welche sich von den Alkoholen durch Austritt von Wasser (2 Mol. Alkohol minus 1 Mol. Wasser) ableiten, aus ihnen häufig durch Erhitzen mit Schwefelsäure darstellbar sind und sich von ihnen dadurch unterscheiden, dass sie sich nicht wie jene mit Säuren unter Esterbildung vereinigen, dass sie durch Halogene substituirt, nicht oxydirt werden etc. — Nur das niedrigste Glied der Reihe ist gasförmig, die meisten sind flüssig, die hochmolecularen feste Körper. Die flüchtigeren Aether sind durch einen charakteristischen, „ätherischen“ Geruch ausgezeichnet, der bei den hochmolecularen Gliedern verschwindet.

In den Aethern spielt, im Gegensatz zu den Alkoholen, *kein Wasserstoffatom eine andere Rolle wie die anderen*; metallisches Natrium wirkt daher auf sie nicht ein (s. S. 18).

Constitution. Man kann die Aether als die *Anhydride* der einwerthigen *Alkohole* betrachten, analog den Anhydriden einwerthiger Basen:



Entsprechend dieser Auffassung können sie rückwärts in Alkohole verwandelt werden (s. u.). — Man kann sie auch als *Oxyde* der *Alkoholradicale* bezeichnen, z. B.: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Aethyl-oxyd. Endlich kann man sie als Alkohole betrachten, deren *typisches Wasserstoffatom* gegen ein *Alkoholradical* ersetzt ist:

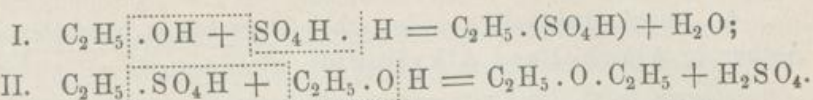


Die in ihnen enthaltenen Alkoholradicale können entweder beide gleich sein, z. B. im gewöhnlichen Aether und im Methyläther, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, man nennt die Aether alsdann „einfache Aether“, oder die Radicale sind verschieden, z. B. im „Aethylmethyläther“ (s. oben), die Aether heissen dann „gemischte“ oder „intermediäre“.

Man bezeichnet auch häufig die zusammengesetzten Ester der Säuren als „Aether“, z. B. „Essigäther“ gleich Aethylacetat (s. d.); der Name „Ester“ ist für letztere vorzuziehen.

Aether tertiärer Alkohole sind nicht bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch Erhitzen der Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$, mit Schwefelsäure. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, z. B. für Aethyläther folgendermaassen:



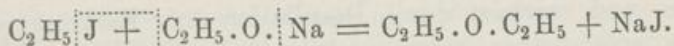
Nach I. entsteht eine Aetherschwefelsäure (s. d.), welche mit weiterem Alkohol erhitzt nach II. Aether bildet und Schwefelsäure regenerirt. Letztere kann daher erneut wirken und so grössere nachfliessende Mengen Alkohol in Aether und Wasser verwandeln.

Dieser Process ist theoretisch continuirlich, praktisch aber durch Nebenreactionen (Bildung von schwefliger Säure etc.) begrenzt.

Die Methode eignet sich nur für primäre Alkohole; secundäre und tertiäre geben zu leicht Olefine.

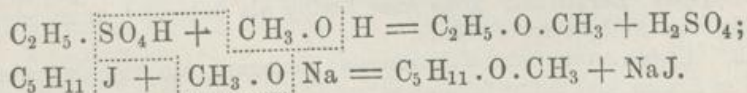
Aehnlich wie Schwefelsäure wirken auch Halogenwasserstoffsäuren u. a. S.; so entsteht Aether durch Erhitzen von Alkohol mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180° . Zwischenproduct ist Chloräthyl, welches nach der folgenden Bildungsweise (2.) auf Alkohol einwirkt. — Beim Erhitzen von Alkohol mit Salzsäure tritt daher zwischen Alkohol, Aether, Chloräthyl, Salzsäure und Wasser ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem von jedem der Producte in der Zeiteinheit gleich viele Molecüle gebildet wie zerlegt werden.

2. Durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Natriumäthylat (-alkylat), oder auch auf alkoholisches Kali:



3. Aus Halogenalkyl und trockenem Silberoxyd, Ag_2O (auch HgO , Na_2O): $2C_2H_5J + Ag_2O = C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + 2AgJ$.

Nach Bildungsweise 1. und 2. können sowohl einfache als gemischte Aether entstehen, z. B.:

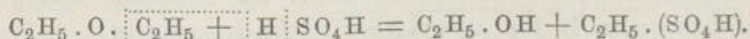


Verhalten. 1. Die Aether sind sehr beständig: Ammoniak, Alkalien, verdünnte Säuren, Natrium (s. o.) wirken nicht ein, auch Phosphorpentachlorid in der Kälte nicht.

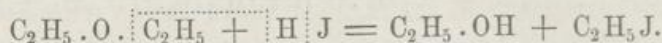
2. Beim Ueberhitzen mit Wasser bei Gegenwart von etwas Säure, wie Schwefelsäure, werden die Aether unter Wasseraufnahme in Alkohole zurückverwandelt.

Diese Reaction erfolgt äusserst langsam auch schon beim Stehen,

3. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Alkohol und Aetherschwefelsäure:



4. Mit Jodwasserstoffgas bei 0° gesättigt, zerfallen die Aether in Alkohol und Alkyljodid:



Sind die Aether gemischte, so tritt das Jod an das kohlenstoffärmere Radical. Weitere Einwirkung liefert natürlich zwei Molecüle Jodalkyl. Näheres; B. 26, R. 718.

5. Halogenphosphor tauscht in der Hitze Sauerstoff gegen zwei Atome Halogen aus, so dass zwei Molecüle Halogenalkyl entstehen.

6. Die Aether sind durch Salpetersäure etc. oxydirbar wie die Alkohole; aber Halogen oxydirt nicht, sondern substituirt. In letzterer Richtung zeigen sie Aehnlichkeit mit Kohlenwasserstoffen.

Aethyläther (Aethanoxyäthan), „Aether“, $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Entdeckt von Valerius Cordus (gegen 1544), vielleicht schon von Raymund Lullius. Auch „Schwefeläther“, „Vitrioläther“ genannt, wegen irrig vermutheten Schwefelgehalts. Zusammensetzung ermittelt von Saussure (1807) und Gay-Lussac (1815).

Darstellung in continuirlichem Process aus Alkohol und Schwefelsäure bei 140° unter Nachfliessenlassen von Alkohol, nach Boullay. Man befreit ihn von Alkohol durch Schütteln mit Wasser, und trocknet durch Destillation über Kalk oder Chlorcalcium, zuletzt über Natrium oder Aluminiumamalgam.

Theorien der Aetherbildung. 1. Anfänglich hielt man die Wirkung der Schwefelsäure für eine Wasserentziehung. Dies ist unrichtig, weil Wasser mit destillirt.

2. Dann glaubte man an eine Contactwirkung der Schwefelsäure (Mitscherlich, Berzelius). Dies wies Liebig als unrichtig nach wegen Bildung von Aethylschwefelsäure.

3. Liebig nahm beim Erhitzen eine Zerlegung von Aethylschwefelsäure in Aether und Schwefelsäureanhydrid an. Unrichtig, weil Aethylschwefelsäure allein bei 140° keinen Aether liefert (Graham), sondern nur mit weiterem Alkohol. Daher wurde von Williamson die

4. jetzige Theorie (s. Bildungsweise 1., S. 99) aufgestellt auf Grund der Laurent-Gerhardt'schen Ansicht, dass der Aether zwei Aethylradicale enthalte. Ihre Richtigkeit wurde durch die Bildungsweise 2., sowie durch die Darstellung gemischter Aether bewiesen. Letztere ist zugleich Beweis für die Zweierwerthigkeit des Sauerstoffs.

Eigenschaften. Leicht bewegliche, sehr flüchtige und stark ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $+34,9^{\circ}$ und dem Schmelzpunkte -129° ; Spec. Gew. bei $17,4^{\circ}$ 0,72. Seine Dampftension beträgt bei 120° schon 10 Atmosphären. Erzeugt beim Verdunsten starke Kälte. Ist leicht entzündbar und daher gefahrlich wegen Weiterfließens der specifisch schweren Dämpfe; ihr Gemisch mit Sauerstoff, auch schon mit Luft, explodirt heftig beim Entzünden. Mischt sich wenig mit Wasser, indess löst Wasser etwas Aether ($1/10$) und umgekehrt ($1/36$). Ein Wassergehalt ist erkennbar an auftretender Trübung beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff. Mit conc. Salzsäure mischbar. Aether ist ein ausgezeichnetes Lösungs- und Extractionsmittel für viele organische Substanzen. Bildet mit einigen Substanzen, z. B. den Chloriden von Zinn, Aluminium, Phosphor, Antimon, Titan, krystallisirte Verbindungen, in denen er als „Krystalläther“ fungirt.

Durch Auftropfen auf Platinschwarz erfolgt Entzündung; durch Eingiessen in Chlorgas Explosion unter Chlorwasserstoffabscheidung. Jedoch ist im Dunkeln und in der Kälte Substitution ausführbar, welche als Endproduct Perchloräther ergiebt.

Aether ist ein Anästheticum (*Faraday; Simpson* 1848).

Verwendung: als Hoffmann's-Tropfen (mit 1 bis 3 Vol. Alkohol gemischt); als Extractionsmittel in der Farbstoffindustrie etc.; zu Eismaschinen; zur Collodiumdarstellung etc.

Dichloräther, $C_4H_8Cl_2O$, ist in zwei isomeren Arten bekannt, deren eine, unsymmetrische, aus Aether und Chlor, deren andere, symmetrische, aus Aldehyd und Salzsäure entsteht. Flüssigkeiten.

Perchloräther, $C_4Cl_{10}O$ (s. o.), bildet farblose, campherähnlich riechende Krystalle.

Methyläther, $(CH_3)_2O$ (*Dumas, Péligot*), ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, unter -20° flüssig; er ist dem Aethyläther sehr ähnlich. Wird in England als Alcoholicum im Grossen dargestellt.

Chlormethyläther, $CH_2Cl-O-CH_3$, entsteht bei Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Formaldehyd und Methylalkohol (siehe Aldehyde, Additionsreact. sub 2). Fl., S.-P. 60° .

Aethylcetyl- und Dicetyläther sind bei gew. Temp. fest.

Auch einige Aether mit ungesättigten Alkoholradicalen sind bekannt, z. B. Allyläther, $(C_3H_5)_2O$, und Vinyläthyläther, $C_2H_3-O-C_2H_5$ (Siedepunkt wie Aether). Dieselben können Brom addiren.

Isomerien. Die allgemeine Formel der gesättigten Aether ist $C_nH_{2n+2}O$. Jedem Aether entspricht also ein gesättigter Alkohol, $C_nH_{2n+2}O$, welcher demselben isomer ist; z. B.:

C_2H_6O = Methyläther oder Aethylalkohol;

$C_4H_{10}O$ = Diäthyläther oder Butylalkohol u. s. f.

Von $C_4H_{10}O$ an sind aber auch verschiedene isomere Aether denkbar und bekannt; z. B. ist

$(C_2H_5)_2O$ isomer $CH_3 \cdot O \cdot C_3H_7$ ($= C_4H_{10}O$);

desgleichen haben die Formel $C_6H_{14}O$:

Methylamyläther $CH_3 \cdot O \cdot C_5H_{11}$,

Aethylbutyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_9$ und

Dipropyläther $C_3H_7 \cdot O \cdot C_3H_7$. Derartige Isomerien beruhen darauf, dass die Alkoholradicale (und Wasserstoff) einander homolog sind, so dass bei im Ganzen gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen auch die Summe der Wasserstoffatome gleich sein muss.

Man bezeichnet eine solche Isomerie, welche dadurch bedingt ist, dass Alkoholradicale, welche in den verschiedenen Fällen ungleich sind, deren Summe aber gleich ist, durch Vermittelung eines mehrwerthigen Elementes, hier Sauerstoff, verbunden sind, als Metamerie. Eines der Alkoholradicale kann auch durch Wasserstoff ersetzt sein.

Die Ermittlung der *Constitution* der Aether gründet sich a) auf ihre Synthese nach Bildungsweise 1. oder 2.; b) auf ihren Zerfall durch Jodwasserstoff nach S. 100.

Auch die Alkohole und die gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Aether sind also „metamer“. Hiernach sind Alkohole Verbindungen, welche Wasserstoff und ein Alkoholradical, Aether hingegen solche, welche zwei Alkoholradicale durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden enthalten.

Es versteht sich von selbst, dass bei den Aethern ferner alle diejenigen Isomerien vorkommen können, welche die Alkohole, und mithin Alkoholradicale, unter sich zeigen.

Arten der Structurisomerie. Die bis jetzt besprochenen Isomerien sind (abgesehen von der stereochemischen Isomerie) dreierlei Art. Die erste war die Isomerie der höheren Paraffine; man nennt sie, da sie auf eine Verschiedenheit der Kohlenstoffkette zurückzuführen ist, oft Kettenisomerie. Die Isomerie zwischen Aethylen- und Aethylidenchlorid, oder zwischen primärem und secundärem Propylalkohol beruht auf der Verschiedenheit des Ortes des eingetretenen Halogens oder Hydroxyls bei gleicher Kohlenstoffatomkette: man nennt sie Ortsisomerie oder Stellungsisomerie. Zu diesen Arten von Isomerie kommt als dritte die Metamerie. — Weitere Arten sind bei den Ketonen und den Benzolderivaten zu besprechen.

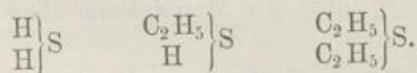
B. Geschwefelte Alkohole und Aether.

Von den Alkoholen und Aethern leiten sich durch Ersetzung des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom schwefelhaltige Substanzen ab. Dieselben sind leichte, anfangs sehr leicht flüchtige, in Wasser fast unlösliche farblose Flüssigkeiten, meist von durchdringendem, lauchartigem, widerwärtigem (in ganz reiner Form ätherischem) Geruch. Bei den höheren Homologen wird gemäss der Erhöhung des Siedepunktes der Geruch schwächer und die Löslichkeit in Wasser geringer, wogegen sie in Alkohol und Aether löslich bleiben. Sie sind leicht entzündlich.

Die Thioalkohole, $C_nH_{2n+1}.SH$, auch Mercaptane („o. N.“ Thiole) oder Alkylsulfhydrate genannt, z. B. $C_2H_5.SH$, Mercaptan (Aethanthiol) haben den chemischen Charakter einer schwachen Säure und sind im Stande, Salze, „Mercaptide“, zu bilden, zumal mit Quecksilberoxyd. Sie lösen sich in starker Kalilauge. Ihr Siedepunkt liegt wesentlich niedriger als derjenige der correspondirenden Alkohole.

Die Thioäther, $(C_nH_{2n+1})_2S$, auch als Alkylsulfide bezeichnet, z. B. $(C_2H_5)_2S$, Aethylsulfid (Aethan-thio-äthan), sind hingegen neutrale, flüchtige Flüssigkeiten ohne Säurecharakter.

Beide Classen von Verbindungen leiten sich vom Schwefelwasserstoff ab durch Ersetzung entweder eines oder beider Wasserstoffatome gegen Alkoholradicale, wie man in ähnlicher Weise Alkohol und Aether von Wasser ableitet:

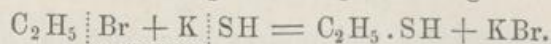


Ist im Schwefelwasserstoff nur ein Wasserstoffatom ersetzt gegen Alkoholradical, so ist noch eines übrig, welches, in der Verbindung seinen ursprünglichen Charakter bewahrend, leicht gegen Metalle ersetzbar ist. Dem entsprechend sind die Mercaptane einwerthige Verbindungen von schwachem Säurecharakter.

Die Constitution dieser Verbindungen ergibt sich ohne Weiteres aus ihren Bildungsweisen.

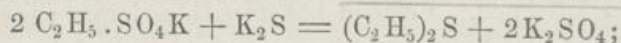
Bildungsweisen. Die *Mercaptane* entstehen:

1. Aus Halogenalkyl oder ätherschwefelsaurem Salz (s. S. 113) durch Erwärmen mit Kaliumsulfhydrat in concentrirter alkoholischer resp. wässriger Lösung:



2. Ferner aus Alkoholen durch Erhitzen mit Schwefelphosphor (Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel, *Kekulé*).

Analog entstehen die *Thioäther*: 1) aus Halogenalkyl oder alkylschwefelsaurem Salz durch neutrales Schwefelkalium:



2) durch Behandlung der Aether mit Phosphorpentasulfid;

3) aus Halogenalkyl und Mercaptannatrium;

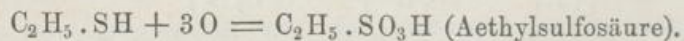
4) durch Destillation der Quecksilbermercaptide, neben Quecksilbersulfid.

5) Bei gewissen complicirteren Verbindungen, speciell der aromatischen Reihe, vermag Schwefel in der Hitze auch direct substituierend an Stelle von Wasserstoff einzutreten, nicht hingegen bei den Paraffinen.

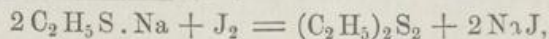
Auch „gemischte Sulfide“ (s. „gemischte Aether“) sind darstellbar, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, Aethylmethylsulfid.

Verhalten. A. der *Mercaptane*. 1. Die Alkalisalze entstehen durch Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium. Die Quecksilbersalze bilden sich beim Erwärmen der alkoholischen Mercaptanlösung mit Quecksilberoxyd („Mercaptan“ = „mercurio aptum“). Quecksilberchlorid giebt schwer lösliche Doppelverbindungen. Die Bleisalze entstehen aus Mercaptan und Bleiacetat in alkoholischer Lösung und sind meist gelb gefärbt.

2. Salpetersäure führt die Mercaptane über in Alkylsulfosäuren, z. B.:



3. Die Mercaptane oxydiren sich in Form der Natriumsalze durch Jod oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 (B. 18, 3178), häufig auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft zu *Disulfiden*, z. B. *Aethyldisulfid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$:



welche durch nascirenden Wasserstoff wieder reducirt werden und mit Salpetersäure *Disulfoxyde*, z. B. *Aethylsulfoxyd*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_2$, liefern.

4. Durch concentrirte Schwefelsäure entstehen keine den Aetherschwefelsäuren analogen Producte, sondern Disulfide, wobei die Schwefelsäure selbst zu Schwefeldioxyd reducirt wird.

B. Verhalten der *Thioäther*. 1. Sie geben mit Metallsalzen Doppelverbindungen, z. B. $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$.

2. Sie zeigen die Fähigkeit, Halogen oder Sauerstoff zu binden. So bildet Aethylsulfid mit Brom ein Dibromid, $(C_2H_5)_2S \cdot Br_2$, mit verdünnter Salpetersäure das *Diäthylsulfoxyd*:

$$(C_2H_5)_2S + O = (C_2H_5)_2SO.$$

Durch stärkere Oxydation werden die Sulfide oder Sulfoxyde in *Sulfone* verwandelt, z. B.: Aethylsulfid in (*Di*)äthylsulfon, $(C_2H_5)_2SO_2$, Aethylmethylsulfid in *Aethylmethylsulfon*, $(CH_3)(C_2H_5)SO_2$. Die Sulfoxyde werden durch nascirenden Wasserstoff zu Sulfiden reducirt, nicht aber die (einfacheren) Sulfone.

3. Sehr interessant ist das Verhalten der Sulfide gegen *Halogenalkyl*. Z. B. vereinigen sich Schwefelmethyl und Jodmethyl schon in der Kälte zu *Trimethylsulfonium-* (auch „*sulfin-*“) *jodid*, $(CH_3)_3SJ$, welches beim Erhitzen rückwärts in seine Componenten zerfällt. Dasselbe verhält sich ganz wie ein jodwasserstoffsäures Salz, und liefert mit feuchtem Silberoxyd (nicht mit Alkali) eine Base: *Trimethylsulfoniumhydroxyd*, $(CH_3)_3S \cdot OH$. Dieselbe steht als Base an Stärke dem Kalihydrat nicht nach, und ist demselben ausserordentlich ähnlich.

Methylsulphydrat (Methanthiol), $CH_3 \cdot SH$ (*Dumas* und *Péligot*). Findet sich in den gasförmigen Producten von bei Luftabschluss verlaufenden Gärungen von Eiweiss etc., daher auch z. B. in den menschlichen Darmgasen. Widerlich riechende Flüssigkeit, schon bei $+6^\circ$ siedend. Leichter als Wasser.

Methylsulfid (Methan-thio-methan), *Schwefelmethyl*, $(CH_3)_2S$ (*Regnault*). Unangenehm bzw. ätherisch riechende Flüssigkeit. S.-P. 37° .

Aethylsulphydrat (Aethanthiol), *Aethylmercaptan*, „*Mercaptan*“, $C_2H_5 \cdot SH$, gleich $CH_3 - CH_2 \cdot SH$ (*Zeise*, 1833). Außerst widrig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 36° . Dient technisch zur Darstellung von Sulfonal. Metallisches Natrium oder Natriumäthylat in Alkohol erzeugt

Natriummercaptid, $C_2H_5 \cdot SNa$. Weisse, krystallinische Masse.

Quecksilbermercaptid, $(C_2H_5 \cdot S)_2Hg$ (s. o.), bildet aus Alkohol krystallisirende weisse Blättchen. Mit Quecksilberchlorid liefert Mercaptan einen weissen Niederschlag von $C_2H_5 \cdot S \cdot HgCl$.

Aethylsulfid, „*Diäthylsulfid*“, *Schwefeläthyl*, $(C_2H_5)_2S$. Flüssigkeit vom Siedepunkt 92^0 , in Wasser unlöslich. Seine Bromverbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$ (s. o.) bildet gelbe Octaëder.

Aethyldisulfid (Aethan-dithio-äthan), $(C_2H_5)_2S_2$. Darstellung aus Mercaptan und Jod. Unangenehm riechende, relativ hoch, bei 151^0 , siedende Flüssigkeit.

Aethylsulfoxyd (Aethan-sulfoxy-äthan), *Diäthylsulfoxyd*, $(C_2H_5)_2SO$. Dicke, wasserlösliche Flüssigkeit, welche sich mit 1 Mol. Salpetersäure vereinigen kann. Leicht reducirbar zum Sulfid.

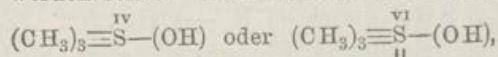
Aethylsulfon (Aethan-sulfon-äthan), *Diäthylsulfon*, $(C_2H_5)_2SO_2$. Krystalle; siedet unzersetzt und ist nicht reducirbar.

Trimethylsulfoniumjodid, $(CH_3)_3SJ$ (s. o.), entsteht auch durch Erhitzen von Jodmethyl mit Schwefel. Weisse, wasserlösliche Krystalle.

Trimethylsulfoniumhydroxyd, $(CH_3)_3S.OH$ (*Oefele 1833, Cahours*). Aus dem Jodid durch feuchtes Silberoxyd darzustellen (s. o.). Dem Kalihydrat sehr ähnliche, nicht unzersetzt flüchtige Base, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht, die Haut ätzt, Ammoniak austreibt, mit Säuren unter Wärmeentwicklung Salze bildet etc.

Die beschriebenen Verbindungen haben besonderes Interesse für die Frage nach der Werthigkeit des Schwefels.

Da im Aethylsulfid beide Alkoholradicale an Schwefel gebunden sind, so wird dies auch im Aethylsulfon der Fall sein. Anderenfalls wären die Sulfone voraussichtlich leicht verseifbar (siehe äthylschweflige Säure). Der Schwefel ist ihnen daher wahrscheinlich sechswerthig, entsprechend der Formel $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle S \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$. Isomere der Sulfone, welche leicht verseifbar sind, hat man neuerdings kennen gelernt (s. *Otto*, B. 18, 2500; 26, 430). Auch die Sulfoniumhydroxyde lassen sich bei Annahme zweierwerthigen Schwefels nur gezwungen als additionelle Verbindungen erklären. Die Formel $(CH_3)_2S + CH_3OH$ für Trimethylsulfoniumhydroxyd würde keine Rechenschaft von dem stark basischen Charakter dieser Substanz geben, da nicht verständlich wäre, wie ein solcher durch Hinzutreten des neutralen Methylalkohols zu dem gleichfalls neutralen Methylsulfid hervorgerufen werden sollte. Wahrscheinlicher ist eine Formel:



wenngleich auch eine solche nicht alle Schwierigkeiten hebt.

In Bezug auf Isomerien walten im Uebrigen bei den Schwefelverbindungen dieselben Verhältnisse ob, wie bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

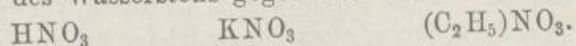
Auch Sulfide ungesättigter Alkoholradicale existiren, z. B.:
Vinylsulfid (Aethen-thio-äthen), $(C_2H_3)_2S$, in *Allium ursinum* nachgewiesen, Siedepunkt 101^0 , und

Allylsulfid (Propen-thio-propen), $(C_3H_5)_2S$ (*Wertheim*, 1844), welches im Oel von *Allium sativum*, dem Knoblauchöl, in *Thlaspi arvense* etc. enthalten und aus Allyljodid durch Schwefelkalium darstellbar ist (*Hofmann, Cahours*). S.-P. 140°. (Vgl. aber B. 25, R. 910.)

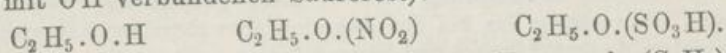
Selen- und Tellurverbindungen von Alkoholradicalen sind zum Theil durch höchst widerwärtigen, ekelhaften, lang anhaltenden Geruch ausgezeichnet.

C. Ester der Alkohole (mit anorganischen Säuren), und ihre Isomeren.

Man kann die Ester (s. S. 79 u. 87) von den Säuren in der Weise ableiten, dass man den vertretbaren Wasserstoff der letzteren gegen Alkoholradicale austauscht, wie die Salze durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metall entstehen:



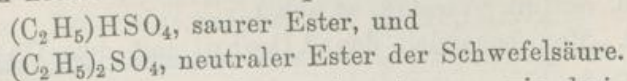
Oder man leitet sie von den Alkoholen ab durch Austausch des alkoholischen Wasserstoffatoms gegen das Säureradical (resp. den mit OH verbundenen Säurerest):



Die verschiedenen Schreibweisen der Ester, wie $(C_2H_5)NO_3$, $NO_3(C_2H_5)$, $C_2H_5.O.NO_2$ etc., sind völlig gleichberechtigt.

Von einbasischen Säuren giebt es nur eine Art von Estern, welche den neutralen Salzen derselben analog sind: die neutralen Ester.

Von zweibasischen Säuren existiren zwei Reihen von Estern: 1. saure Ester, den sauren Salzen, und 2. neutrale Ester, den neutralen Salzen entsprechend, z. B.:



Von dreibasischen Säuren kennt man, wie drei Arten von Salzen, so auch drei Esterarten etc.

Die Zusammensetzung der Ester ist daher jener der Salze vollkommen analog, so dass man in die Definition der mehrbasischen Säuren ihr Verhalten bei der Esterbildung mit einschliessen kann.

Die neutralen Ester sind meist flüssig, von neutraler Reaction und oft sehr angenehmem Geruch, sowie relativ niedrigem Siedepunkte; sie sind (event. im Vacuum) unzersetzt flüchtig und meistens in Wasser fast oder ganz unlöslich.

Die sauren Ester hingegen, auch Estersäuren genannt, sind sauer reagirende und weit unbeständigere, in Wasser gewöhnlich sehr leicht lösliche Substanzen, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind und noch als Säuren fungiren, also Salze und Ester bilden können. Sie sind geruchlos.

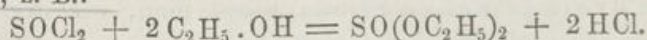
Alle Ester sind dadurch charakterisirt, dass sie beim Kochen mit Alkalien oder mit Säuren, oder auch beim Ueberhitzen mit Wasserdampf (auf 150° , 180°), zuweilen schon beim Mischen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme rückwärts in ihre Componenten zerfallen, „verseift“ werden (s. S. 84).

Bildungsweisen. 1. Ester entstehen häufig direct aus ihren Componenten unter Wasseraustritt (Gleichung S. 87).

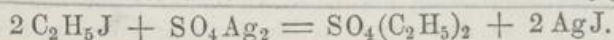
Indessen tritt eine solche Reaction nur dann ein, wenn das dabei entstehende Wasser irgendwie, z. B. durch Verwandtschaft zu der angewandten Säure, etwa concentrirter Schwefelsäure, unschädlich gemacht wird, da sonst im umgekehrten Sinne der Gleichung wieder Zersetzung rückwärts vor sich gehen würde.

Eine directe Esterbildung verläuft nicht quantitativ, wegen der störenden Einwirkung des bei der Reaction entstehenden Wassers; bei äquivalenten Mengen Alkohol und Säure wird ein, selbst bei anhaltendem Erwärmen nicht überschreitbarer, Gleichgewichtszustand erreicht; ein Ueberschuss von Säure oder Alkohol vermehrt die Ausbeute. Man lässt daher häufig die Säure in statu nascendi einwirken, indem man ein Salz derselben mit concentrirter Schwefelsäure und dem Alkohol gemischt destillirt, oder indem man ein Gemisch des Alkohols und der Säure in auf 130° erhitzte concentrirte Schwefelsäure tropfen lässt, wobei der Ester überdestillirt, oder indem man jenes Gemisch mit gasförmiger Salzsäure sättigt. Letzteres ist eine sehr gebräuchliche Methode, welche zum Theil wohl ähnlich wie Bildungsweise 3. verläuft. Vergl. S. 99, sub 1.

2. Man behandelt den Alkohol mit dem Chlorid der Säure, z. B.:



3. Man erhitzt das Silbersalz der Säure mit Alkyljodid:



Es ist dies eine sehr allgemein anwendbare, auf doppeltem Austausch beruhende Methode, welche aber oft zu Isomeren der zu erwartenden Ester führt (s. u.).

Ausser den wirklichen Säureestern werden in dieser Abtheilung auch einige Classen von Säurederivaten abgehandelt, welche jenen isomer sind und sich von ihnen zumal durch ihre *Nichtverseifbarkeit*, also durch *grössere Beständigkeit*, unterscheiden: die Nitroverbindungen, Sulfosäuren, Phosphinsäuren etc. Auch sollen aus Zweckmässigkeitsgründen bereits hier die Cyanwasserstoffsäure-Derivate der Alkohole besprochen werden. Dieselben zeigen gleichfalls nicht die normale Ester-Verseifbarkeit in Alkohol und Säure, zerfallen vielmehr durch verseifende Mittel in anderer Richtung.

1. Ester der Salpetersäure.

Man stellt dieselben direct aus den Componenten dar, wobei man zur Vermeidung von Oxydationswirkungen etwas Harnstoff zusetzt.

Sie sind bewegliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch und süssem Geschmack, aber bitterem Nachgeschmack, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Die Salpetersäureester enthalten sehr viel Sauerstoff im Molecül in leicht abgebarer Form, und explodiren daher bei plötzlichem starkem Erhitzen. Sie sind leicht verseifbar durch Kochen mit Alkalien. Zinn und Salzsäure reduciren sie zu Hydroxylamin, NH_2OH , z. B.:

$\text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_3) + 3\text{Sn} + 6\text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3\text{O} + 3\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
also tritt auch hier Abspaltung des Stickstoffs vom Alkoholradical, ähnlich wie bei der Verseifung, ein.

Salpetersäuremethylester, $\text{CH}_3 \cdot (\text{NO}_3)$, = $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot (\text{NO}_2)$, ist eine farblose, bei 66° siedende Flüssigkeit.

Salpetersäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{NO}_2)$ (*Millon*), Siedepunkt 86° . Brennbar mit weissem Licht.

2. Derivate der salpetrigen Säure. (Nitrite und die isomeren Nitroverbindungen.)

α . Ester der salpetrigen Säure, HNO_2 .

Werden durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die Alkohole, oder durch Einwirkung von Alkalinitrit und Schwefelsäure auf dieselben erhalten. Gewürzig riechende Flüssigkeiten von neutraler Reaction und sehr niedrigem Siedepunkte. Sie sind leicht verseifbar; auch durch Wasserstoff in statu nascendi wird Alkohol zurückgebildet, neben Ammoniak.

Constitution: siehe Nitroverbindungen.

Aethylnitrit, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{NO})$ (*Kunkel*, 1681, früher „versüsstester Weingeist“ oder „Salpeteräther“ genannt). Darstellung:

Wallach, A. 253, 251. Bewegliche Flüssigkeit, durchdringend ätherisch, etwa wie Borsdorfer Aepfel riechend und eigenthümlich stechend schmeckend. Siedepunkt $+ 18^{\circ}$. Brennt mit heller weisser Flamme. Die weingeistige Lösung ist als „Spiritus aetheris nitrosi“ officinell und wird als Geschmackscorrigens verwendet.

Aethyl- wie auch Amylnitrit werden zur Darstellung von Diazoverbindungen (s. d.), sowie von Nitrosaten (s. S. 56) angewandt.

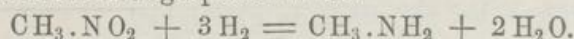
Methylnitrit, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$. Gasförmig.

Amylnitrit, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$. Siedepunkt 96° . Schwach gelbliche Flüssigkeit. Wird als Arzneimittel verwendet; es bewirkt Erweiterung der Blutgefäße und Erschlaffung der contractilen Muskeln.

Mit diesen Estern sind isomer die

β. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

Dieselben sind meist farblose Flüssigkeiten von ätherischem Geruch, welche sich in Wasser kaum oder nicht lösen, und wesentlich höher siedend als die Isomeren. Sie sind, wie letztere, unzersetzt destillirbar, und einzelne explodiren bei raschem Erhitzen. Von den Salpetrigsäure-Estern sind sie fundamental dadurch verschieden, dass sie nicht verseifbar sind und durch Reduction Amidverbindungen, Amine (s. d.) liefern, dass also der Stickstoff nicht abgespalten wird:



Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ (Kolbe; V. Meyer, 1873). Siedepunkt 99 bis 101° . Schwerer als Wasser.

Nitroäthan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ (V. Meyer und Stüber, 1872). Siedepunkt 113 bis 114° . Der Dampf explodirt noch nicht bei weit höherer Temperatur. Brennt mit heller Flamme.

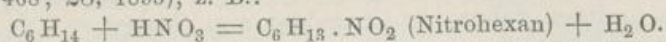
Bildungsweisen. Die Nitroverbindungen entstehen: 1. durch Behandlung von Jodalkyl mit salpetrigsaurem Silber (V. Meyer): $\text{CH}_3\text{J} + \text{AgNO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 + \text{AgJ}$.

Hieraus entsteht aus Jodmethyl Nitromethan; aus Jodäthyl hingegen Nitroäthan zu etwa gleichen Theilen mit dem Isomeren. Aus den höheren Alkyljodiden entstehen, neben zurücktretenden Mengen Nitroalkyl, überwiegend Salpetrigsäureester. Von diesen sind erstere durch Destillation leicht zu trennen.

2. Ferner bildet sich Nitromethan aus monochloressigsäurem Kali und salpetrigsaurem Kali, durch Austausch von Chlor gegen die Nitrogruppe und Abspaltung von Kohlensäure (Kolbe).

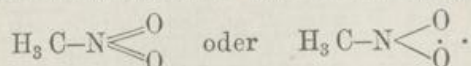
3. Höhere Homologe des Nitromethans und -äthans entstehen aus Halogennitromethan(äthan) mit Zinkalkyl (B. 26, 129).

4. Durch Einwirkung heisser verdünnter Salpetersäure (specif. Gew. 1,075) unter Druck auf die Paraffine (B. 25, R. 108; 26, R. 879; 27, R. 468; 28, 1853); z. B.:



Concentrirte Salpetersäure wirkt hier nicht nitrirend, im Gegensatz zu den Benzolkohlenwasserstoffen.

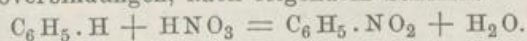
Die Constitution der Nitroverbindungen ergibt sich aus der Thatsache, dass sie nicht verseifbar sind, dass bei ihrer Reduction der Stickstoff nicht abgespalten wird, und letzterer in den hierdurch entstehenden Aminen (s. d.) direct an Kohlenstoff gebunden ist. Daher muss auch in ihnen der *Stickstoff direct an das Alkoholradical*, d. h. an *Kohlenstoff gebunden* sein, so dass ihre Constitutionsformel ist: $R-NO_2$; z. B. Nitromethan, $CH_3 \cdot NO_2$, d. i. (je nachdem Stickstoff fünf- oder dreiverthig ist):



Direct an ein Alkoholradical gebundener Stickstoff wird also durch verseifende Mittel nicht abgespalten.

Da der Stickstoff der isomeren Salpetrigsäureester hingegen bei der Verseifung wie auch bei der Reduction leicht vom Alkoholradical abgelöst, und hierbei Alkohol zurückgebildet wird, so ist jener offenbar *nicht direct* an Kohlenstoff gebunden, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff. Die Salpetrigsäureester erhalten daher die Constitutionsformel $R \cdot O \cdot (NO)$; z. B. Methylnitrit, $CH_3 \cdot O \cdot (NO)$, d. i. (bei dreiverthigem Stickstoff): $CH_3-O-N=O$.

Hieraus folgt für die salpetrige Säure als hypothetisches Hydrat die Formel $H \cdot O \cdot N : O$, als Anhydrid die Formel $(NO)_2O$. Gleichzeitig ergibt sich hieraus die Constitution der Salpetersäure. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, C_6H_6 , erzeugen mit letzterer Nitroverbindungen, nach folgendem Schema:



Die Salpetersäure enthält also eine Nitrogruppe (oben besprochener Constitution), an Hydroxyl gebunden, entsprechend der Formel $H \cdot O \cdot NO_2$.

Verhalten. 1. Durch Reductionsmittel, wie Eisen und Essigsäure, Zinn und Salzsäure, entstehen Amine, s. oben.

Als Zwischenproducte treten dabei Alkyl-Hydroxylamine (S. 127) auf, B. 25, 1714; 27, 1350.

2. Sind die Nitroverbindungen primär oder secundär, d. h. leiten sie sich von primären oder secundären Alkoholen ab,

so dass das die Nitrogruppe bindende Kohlenstoffatom gleichzeitig noch mit Wasserstoff verbunden ist, so wird in den alsdann vorhandenen Atomgruppen $-\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ oder $=\text{CH}\cdot\text{NO}_2$ der Wasserstoff durch Metalle ersetzbar. Solche Nitroverbindungen besitzen daher den Charakter von Säuren.

So entsteht z. B. aus Nitromethan durch alkoholisches Natron das Salz $\text{CH}_2\text{Na}\cdot\text{NO}_2$, explosive, feine Nadeln (vergl. B. 28, 202).

Anders verhalten sich die Nitroverbindungen tertiärer Alkohole (z. B. tertiäres Nitrobutan). Da sie an dem die Nitrogruppe bindenden Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff enthalten, so haben sie *keinen Säurecharakter*. Der acidificirende Einfluss der Nitrogruppe erstreckt sich nicht auf Wasserstoffatome, die sich an anderen Kohlenstoffatomen befinden.

Der Wasserstoff in den primären und secundären Nitroderivaten, welcher am gleichen Kohlenstoffatom steht wie die Nitrogruppe, kann auch gegen Brom ersetzt werden. So lange neben diesem Brom und der Nitrogruppe noch Wasserstoff an dem betreffenden Kohlenstoffatom vorhanden ist, besitzt dieser stark sauren Charakter; wird er aber auch gegen Brom ersetzt, so wird die Verbindung neutral; z. B. ist $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{NO}_2$, Dibromnitroäthan, neutral.

3. Die primären Nitroverbindungen geben mit concentrirter Salzsäure bei 140° Säuren der Essigsäurereihe von gleichem Kohlenstoffgehalte, neben Hydroxylamin.

4. Die Nitroalkyle verhalten sich gegen salpetrige Säure sehr verschieden. Die primären geben damit Nitrolsäuren, die secundären Pseudonitrole, die tertiären reagiren nicht damit.

So entsteht aus Nitroäthan, $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$, „Aethylnitrolsäure“,

$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{N}\cdot\text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$, eine lichtgelbe Krystalle bildende Säure, deren Alkalisalze intensiv roth gefärbt sind. Analog verhält sich normales Nitropropan. Hingegen giebt secundäres Nitropropan, $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}(\text{NO}_2)$, das „Propylpseudonitrol“, $(\text{CH}_3)_2=\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)$ (?), eine weisse, krystallisirte, indifferente, nicht saure Substanz, die geschmolzen oder in Lösung blau gefärbt ist.

Diese Reactionen, welche übrigens nur bei den niedrig-molecularen Alkoholen eintreten (bei den primären bis C_8 , bei den secundären bis C_5 ; Reaction auf hochmoleculare Nitroverbindungen, s. B. 28, 1850), sind geeignet zur Unterscheidung der primären, secundären oder tertiären Natur eines Alkohols (S. 87). Man löst die aus deren Jodiden leicht darstellbaren Nitrokohlenwasserstoffe in Kalilauge, versetzt mit Natriumnitrit, säuert mit Schwefelsäure an, macht wieder alkalisch und beobachtet, ob eine Rothfärbung (primärer) oder eine Blaufärbung (secundärer) oder gar keine Färbung (tertiärer Alkohol) auftritt.

Anhang zu den Nitroverbindungen.

Chlorpikrin, $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$, ist eine schwere Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruche, und dem Siedepunkt 112° , welche aus vielen Kohlenwasserstoffverbindungen bei gleichzeitiger Einwirkung von Salpetersäure und Chlor, Chlorkalk etc., besonders reichlich aus Pikrinsäure und Chlorkalk entsteht.

Auch Di-, Tri- und Tetranitroderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe existiren, so **Dinitromethan**, $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$, gelbliches, sehr unbeständiges Oel, das Metallsalze liefert (B. 26, 3003); **Nitroform**, $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, eine in ihrer Zusammensetzung dem Chloroform entsprechende gelbe, krystallisirbare Verbindung, und **Tetranitromethan**, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, weisse Krystalle, unzersetzt siedend.

3. Derivate der untersalpetrigen Säure.

Die untersalpetrige Säure, HNO resp. $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, kann in einen Ester von der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2$, **Diazoäthoxan** (*Zorn*), übergeführt werden, ein schon bei 40° explodirendes Oel.

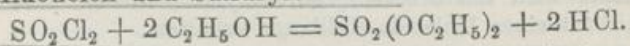
Ueber *Nitroschloride*, $\text{R}''\text{Cl}(\text{NO})$, vgl. S. 61 u. B. 26, R. 496.

4. Ester von Säuren des Chlors

sind bekannt, z. B. **Unterschlorigsäureäthylester**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$, und **Ueberschorsäureäthylester**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{ClO}_3$. Leicht explodirende Flüssigkeiten. Ersterer entsteht durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Natronlauge und Alkohol, und siedet bei 36° .

5. Ester der Schwefelsäure.

Die neutralen Ester entstehen: a) aus rauchender Schwefelsäure und Alkohol; b) aus Silbersulfat und Alkyljodid; c) aus Alkoholen und Sulfurylchlorid:



Die sauren Ester der primären Alkohole, „Aetherschwefelsäuren“ genannt, entstehen direct aus den Componenten. Tertiäre Alkohole liefern keine Aetherschwefelsäuren.

a) **Schwefelsäureäthylester**, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit von angenehmem, pfefferminzartigem Geruche. Bei starker Kälte fest. Siedepunkt 208° .

Leicht verseifbar durch Erwärmen mit Alkohol (Aetherbildung) oder Kochen mit Wasser, nur langsam durch kaltes Wasser.

b) **Aethylschwefelsäure**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (1802 *Dabit*), entsteht beim Vermischen von Alkohol und Schwefel-

säure nach der bei Aether gegebenen Gleichung 1), indess nicht quantitativ; es tritt ein Gleichgewichtszustand ein (s. S. 108).

Sie unterscheidet sich von der Schwefelsäure scharf durch die Wasserlöslichkeit ihrer Baryum-, Calcium- und Bleisalze und kann daher von ihr durch Darstellung dieser Salze mittelst Baryumcarbonat etc. leicht getrennt werden. Sie entsteht auch aus Aethylen und Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Bildet schön krystallisirende Salze, welche oft schon beim Kochen der concentrirten wässerigen Lösung langsam Spaltung in schwefelsaures Salz und Alkohol erleiden, zumal bei Gegenwart überschüssigen Alkalis. Dieselben werden häufig statt Jodäthyl etc. zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt.

Die freie Säure wird aus dem Baryumsalze durch die berechnete Menge Schwefelsäure dargestellt und ist eine farblose, ölige, am Glase nicht haftende Flüssigkeit, die langsam schon beim Verdunsten oder Aufbewahren der Lösung, schnell beim Kochen, in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt, d. h. verseift wird.

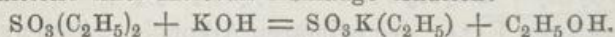
Die Methyl-, Amyl- etc. Verbindungen sind analog.

6. Derivate der schwefligen Säure (Schwefligsäureester und die isomeren Sulfosäuren).

α. Ester der schwefligen Säure.

a) Schwefligsäureäthylester, $\text{SO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist eine ätherisch riechende, aus Thionylchlorid, SOCl_2 , und Alkohol darstellbare Flüssigkeit von Pfefferminzgeruch, welche durch Wasser schnell verseift wird.

b) Aethylschweflige Säure, $\text{SO}_3 \cdot \text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)$. Ihr sehr unbeständiges Kalisalz wird aus Schwefligsäureäthylester durch partielle Verseifung mittelst eines Molecüls Kalilauge erhalten:

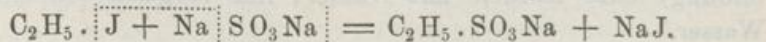


Die freie Säure ist nicht existenzfähig wegen sofortigen Zerfalls in die Componenten, d. i. Verseifung.

Analoge Ester anderer Alkohole sind bekannt.

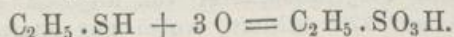
β. Sulfosäuren (Sulfonsäuren) und ihre Ester.

Bildungsweisen. 1. Aus Alkyljodid und schwefligsaurem Natron oder Ammoniak entsteht alkylsulfosaures Salz:

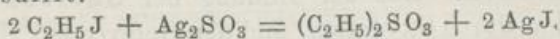


Statt Alkyljodid kann auch alkylschwefelsaures Salz verwendet werden (B. 23, 908; 24, R. 431).

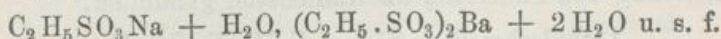
2. Durch Oxydation von Thioalkoholen mit Salpetersäure oder besser Permanganat entstehen Sulfosäuren:



3. Sulfosäureester bilden sich bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Silbersulfit:



a) **Aethylsulfosäure**, *Aethansulfosäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.SO}_3\text{H}$ (Löwig 1839, H. Kopp 1840), ist eine starke, in Wasser sehr leicht lösliche, hygroskopische, einbasische Säure, welche von der isomeren äthylschwefligen Säure durch ihre Beständigkeit scharf unterschieden ist, indem sie in wässriger Lösung und auch beim Kochen mit Alkalien oder Säuren *nicht verseift* wird. Wird durch kochende concentrirte Salpetersäure nicht verändert, auch nicht von freiem Chlor, erst schmelzendes Kali zerlegt sie. Schmeckt stark sauer, hinterher unangenehm. Bildet krystallisirende Salze, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{.SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, hygroskopisch; ferner:



Mit Fünffach-Chlorphosphor geben die Sulfosäuren Chloride, z. B. die Aethylsulfosäure das Aethylsulfochlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, eine unzersetzt bei 177° siedende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich mit Wasser wieder zersetzt zu Aethylsulfosäure und Salzsäure. Nascirender Wasserstoff reducirt es zu Mercaptan.

Mit Zinkstaub liefert es das Zinksalz einer eigenthümlichen, in Wasser leicht löslichen, syrupösen Säure, der

Aethylsulfinssäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.SO}_2\text{H}$, welche durch weitere Reduction ebenfalls Mercaptan giebt. Ihr Natriumsalz, mit Aethylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, behandelt, giebt Aethylsulfon. Bildet einen dem letzteren isomeren unbeständigen Ester (s. S. 106).

Die **Methylsulfosäure**, $\text{CH}_3\text{.SO}_3\text{H}$, wurde von Kolbe 1845 aus der Verbindung $\text{CCl}_3\text{.SO}_2\text{Cl}$, dem Trichlormethylsulfochlorid, dargestellt, welches aus der Wechselwirkung von Schwefelkohlenstoff, Chlor und Wasser erhalten worden war. Syrupförmig.

Verwandt mit der Methylsulfosäure sind:

Methandisulfosäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ (s. Derivate der Glycole);

Methantrisulfosäure, $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$ (krystallinisch), u. s. f.

b) **Aethylsulfosäureäthylester**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.SO}_3\text{.C}_2\text{H}_5$, ist isomer dem Schwefligsäureäthylester und als Ester der (beständigen) Aethylsulfosäure nur zur Hälfte verseifbar. Man stellt ihn aus Silbersulfit und Jodäthyl dar. Siedepunkt 213° .

Die Sulfosäureester haben beträchtlich höheren Siedepunkt als die isomeren Schwefligsäureester.

Zur Trennung alkylsulfonsaurer von alkylschwefelsauren Salzen wird mit Anilin auf 170° erhitzt, wobei nur letztere zerfallen (in Olefin und Schwefelsäure).

Constitution. Aus der Bildung der Sulfosäuren aus Thioalkoholen durch Oxydation, und der (indirecten) Umkehrbarkeit dieser Reaction (s. Aethylsulfinsäure) folgt, dass der Schwefel in ihnen *direct an das Alkoholradical* gebunden ist; die Aethylsulfosäure hat daher die Constitution $C_2H_5 \cdot SO_3H$, d. i. wenn man den Schwefel als sechswerthig betrachtet: $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ HO \end{array} > S \begin{array}{l} \ll O \\ \ll O \end{array}$.

Hieraus folgt die Constitution des Natriumsulfits zu $Na-(SO_3Na)$, die des hypothetischen Schwefligsäurehydrats zu $H-(SO_3H)$, die der Schwefelsäure zu $H-O-(SO_3H)$.

Die leicht verseifbaren eigentlichen Schwefligsäureester enthalten daher offenbar den Schwefel *nicht direct*, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden:

Aethylschweflige Säure: $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2H$;

Schwefligsäureäthylester, $C_2H_5 \cdot O \cdot SO \cdot O \cdot C_2H_5$ oder $SO(OC_2H_5)_2$.

7. Ester von drei- und mehrbasischen Säuren.

Ester der Phosphorsäure: $PO(OR)_3$, $PO(OR)_2(OH)$, und $PO(OR)(OH)_2$ ($R = \text{Alkyl}$), existiren; auch solche der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure. Mit jenen der beiden letzteren sind verwandt die Phosphinsäuren etc. (s. Phosphine).

Desgleichen existiren Ester der Borsäure und der Kieselsäure.

8. Alkoholderivate der Cyanwasserstoffsäure. (Nitrile und die isomeren Isonitrile.)

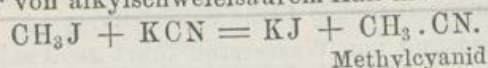
Die Cyanwasserstoffsäure, NCH (s. Cyanverbindungen), liefert durch Austausch ihres Wasserstoffatoms gegen Alkoholradicale zwei Classen von Abkömmlingen, welche man beide nicht als Ester bezeichnen kann, da sie bei Verseifung nicht rückwärts in Alkohol und Blausäure, sondern nach anderer Richtung zerfallen.

α. Cyanide der Alkoholradicale, Nitrile.

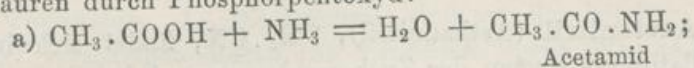
Farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten oder feste Körper von nicht unangenehmem, ätherischem, schwach lauchartigem

Geruche, leichter als Wasser, und gegen dieses relativ beständig. Die Anfangsglieder sind mit Wasser mischbar, die höheren darin unlöslich. Sie sieden ungefähr bei gleicher Temperatur wie die zugehörigen Alkohole.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Jodalkyl mit Cyanalkalium, oder von alkylschwefelsaurem Kali mit Ferrocyankalium.



2. Aus den einbasischen Säuren, welche ein Atom Kohlenstoff mehr als die nach 1. zu verwendenden Alkohole enthalten, durch Destillation ihrer Ammoniaksalze, und Behandlung der zunächst unter Wasserabspaltung gebildeten Verbindungen, der *Säureamide* (s. diese), mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. Phosphorpentoxyd (*Hofmann*), auch Phosphorpentachlorid oder -sulfid; auch wohl direct aus den Ammoniaksalzen der Säuren durch Phosphorpentoxyd:

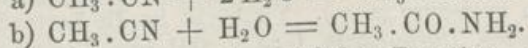
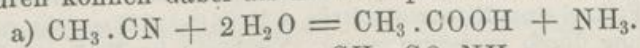


Zufolge dieser Bildungsweise heissen die Körper auch Nitrile der einbasischen Säuren, z. B. $\text{CH}_3.\text{CN} = \text{Methylcyanid} = \text{Acetonitril}$; $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CN} = \text{Propionitril}$ etc.

3. Die höheren Nitrile ($\text{C} > 5$) entstehen aus den Amiden der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren der Essigsäurereihe, wie aus den gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden primären Aminen, durch Brom und Natronlauge (*Hofmann*). Siehe „Säureamide“.

4. Aus den Oximen der Aldehyde (s. d.) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Verhalten. 1. Die Nitrile sind sehr reactionsfähige Körper, welche durch verseifende Mittel: Kochen mit Säuren, mit Alkalien, Ueberhitzen mit Wasser zerfallen in diejenigen Säuren, aus welchen sie auch dargestellt werden, und Ammoniak (die Amide der Säuren können dabei als Zwischenproducte entstehen):



Es ist dies eine *sehr wichtige Reaction*, weil sie von den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{OH}$ zu den um ein Kohlenstoffatom reiche-

ren Säuren der Essigsäurereihe $C_nH_{2n+1}.COOH$ führt. (*Dumas, Malaguti, Le Blanc*, sowie *Frankland und Kolbe*, 1847).

2. So wie durch Anlagerung von Wasser an Methylcyanid Acetamid, so entsteht mit Schwefelwasserstoff Thiacetamid.

3. Durch Addition von Chlorwasserstoff entstehen Amidchloride oder Imidchloride (s. diese); durch die von Ammoniakbasen: *Amidine* (s. diese). Auch Halogene addiren sich, wodurch leicht zersetzliche Verbindungen entstehen (siehe Säurederivate).

4. Anlagerung von Wasserstoff führt zu *Aminen* (S. 123):
 $CH_3.CN + 2H_2 = CH_3.CH_2.NH_2$ (Aethylamin).

5. Durch metallisches Kalium oder durch Salzsäuregas tritt mehrfach Polymerisation ein; so giebt Methylcyanid das *Kyanmethin* (siehe d.), eine einsäurige, monokline Prismen bildende Base.

Der „o. N.“ (S. 27) der Nitrile wird durch Anhängen von „-nitril“ an den Namen des Kohlenwasserstoffes mit gleicher Kohlenstoffzahl gebildet.

Constitution. Siehe bei Isonitrilen.

Acetonitril (Aethannitril), $CH_3.CN$, findet sich in den Destillationsproducten der Zuckerschlempe und im Steinkohlentheer. S.-P. 82° . Brennbar. Mit Wasser mischbar.

Propionitril (Propannitril), $C_2H_5.CN$, **Butyronitril**, $C_3H_7.CN$, **Valeronitril**, $C_4H_9.CN$, sind angenehm bittermandelartig riechende Flüssigkeiten. **Palmitonitril**, $C_{15}H_{31}.CN$, ist paraffinähnlich.

Auch Cyanverbindungen *ungesättigter* Alkoholradicale existiren, z. B. **Allylcyanid**, $C_3H_5.CN$ (siehe Crotonsäure).

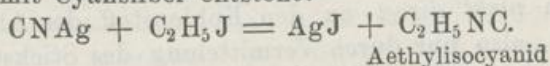
Knallsäure. Durch Erwärmen von Alkohol mit Salpetersäure und Mercurinitrat entsteht **Knallquecksilber**, *Quecksilberfulminat*, $C_2HgN_2O_2$; seidenglänzende Prismen, die durch Erhitzen oder Stoss äusserst heftig explodiren. Findet zum Füllen der Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. f. ausgedehnte Verwendung. Concentrirte Salzsäure zersetzt es zu Ameisensäure und *Hydroxylamin*; intermediär entsteht *Formylchloridoxim*, $CHCl = N.OH$ (s. d.; *Scholl*, B. 27, 2816; *Nef*, A. 280, 303). Das analoge **Knallsilber** ist noch explosiver. Die freie Knallsäure ist höchst unbeständig.

Die Constitution der Knallsäure ist noch fraglich. Gegen *Kekulé's* Formel eines Nitroacetonitrils, $CH_2(NO_2).CN$ spricht vor Allem die Spaltung durch Salzsäure (s. o.). Vielleicht ist die Verbindung als Oxim des Kohlenoxyds, *Carbyloxim*, $C = N.OH$ bzw. $[:C = N.OH]_2$ zu betrachten (Lit. s. o.); vergl. indess auch B. 26, 1403; Journ. Chem. Soc. 45, 15.

β. Isocyanide, Isonitrile oder Carbylamine.

Farblose, in Wasser schwer oder nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten von schwach alkalischer Reaction, unerträglichem, furchtbarem Geruche und giftigen Eigenschaften, welche etwas niedriger wie die Nitrile sieden.

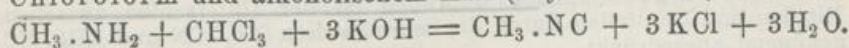
Bildung. 1. Durch Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit Cyansilber (*Gautier*), wobei zunächst eine Doppelverbindung mit Cyansilber entsteht:



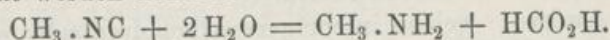
Mit Cyankalium entstehen nach S. 117 die Nitrile.

2. Bei der Destillation von alkylschwefelsaurem Kali mit Cyankalium, neben den Nitrilen, in geringer Menge.

3. Aus primären Aminen (siehe diese) bei Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali (*Hofmann* 1869):



Verhalten. 1. Die Isonitrile sind von den Nitrilen fundamental verschieden durch ihr Verhalten gegen Wasser oder verdünnte Säuren; mit ersterem zerfallen sie beim Ueberhitzen, mit letzteren leicht in der Kälte in Ameisensäure und in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminbasen, aus welchen sie auch dargestellt werden können:



Gegen Alkalien sind sie sehr beständig.

2. Die Isonitrile sind hingegen fähig, Halogene, Salzsäure, Schwefelwasserstoff etc. zu addiren, wobei andere Verbindungen als aus den Nitrilen entstehen, z. B. mit Salzsäure krystallinische Substanzen, welche von Wasser mit Heftigkeit in Amine und Ameisensäure zerlegt werden.

3. Einzelne Isonitrile gehen beim Erhitzen auf höhere Temperatur in die isomeren Nitrile über.

Methylisocyanid, $\text{CH}_3\text{.NC}$. Siedepunkt 58° .

Aethylisocyanid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.NC}$. Siedepunkt 82° .

Constitution. Die Constitution der Nitrile folgt aus ihrer engen Beziehung zu den Säuren. Das Kohlenstoffatom der Cyangruppe —CN bleibt bei Einwirkung verseifender Mittel an das Alkoholradical gebunden und steht also in *directer Bindung* mit dem Kohlenstoffatom desselben. Der Stickstoff wird hingegen als

Ammoniak abgespalten und ist also *nicht* direct ans Alkoholradical gebunden. Mithin hat Acetonitril die Constitution: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$.

Bei den Isonitrilen ist es umgekehrt der *Stickstoff*, welcher, wie aus ihren nahen Beziehungen zu den Aminbasen hervorgeht, *direct* an das *Alkoholradical* gebunden sein muss, da die Amine aus den Isonitrilen sowohl leicht darstellbar als auch in sie leicht überführbar sind. Das *Kohlenstoffatom* der Cyangruppe hingegen wird bei der Zersetzung durch Säure abgespalten und ist mithin *nicht direct* an den Kohlenstoff des Alkoholradicals gebunden, also nur durch Vermittelung des Stickstoffs. Es er giebt sich daher die Constitutionsformel der Isonitrile zu R-NC , also entweder $\text{R-N}\equiv\text{C}$, z. B. Methylcarbylamin, $\text{CH}_3\text{-N}\equiv\text{C}$, oder $\text{R-N}=\text{C}=\text{}$, mit ungesättigtem Kohlenstoffatom (vgl. *Nef*, A. 270, 269).

Für den gewöhnlichen Gebrauch ist der Unterschied zwischen Nitrilen und Isonitrilen durch die Schreibweisen $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ und $\text{CH}_3\cdot\text{NC}$ genügend ausgedrückt.

D. Stickstoffbasen der Alkoholradicale.

Durch Einführung von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff in das Ammoniak resp. seine Salze entsteht die wichtige Classe der Ammoniakbasen oder Amine und Ammoniumbasen der Alkoholradicale.

Die Amine, welche niedrigere Alkoholradicale enthalten, sind dem Ammoniak ausserordentlich ähnlich und selbst stärker basisch. Sie besitzen ammoniakalischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren weisse Nebel, vereinigen sich mit Salzsäure (etc.) unter Wärmeentwicklung zu Salzen, und liefern mit Platinchlorid und Chlorgold Doppelsalze. Sie fällen ferner viele Metallsalze; ein Ueberschuss löst die Fällungen oft wieder auf.

Die Anfangsglieder dieser Classe sind brennbare Gase. Die folgenden Glieder sind niedrig siedende Flüssigkeiten, zunächst wie jene in Wasser noch leicht löslich; indess nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffatomgehalt die Löslichkeit in Wasser und die Flüchtigkeit ab. Die höchsten Glieder der Reihe sind geruchlose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanzen von hohem Siedepunkte und basischem Charakter.

Alle Aminbasen sind beträchtlich leichter wie Wasser.

Die Ammoniumbasen sind feste, leicht zerfliessliche Basen von dem Kalihydrat äusserst ähnlichen Eigenschaften.

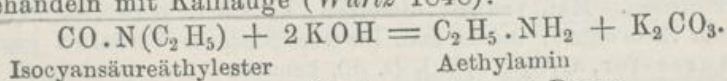
Eintheilung. Man theilt die Stickstoffbasen der Alkoholradicale, je nachdem, ob sie ein, zwei, drei oder vier Alkoholradicale enthalten, ein in *primäre* oder Aminbasen, *secundäre* oder Imidbasen, *tertiäre* oder Nitrilbasen und *quaternäre* Basen; die drei ersteren leiten sich von Ammoniak, NH_3 , die letzteren vom hypothetischen Ammoniumhydroxyd, $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, ab.

Amine oder Ammoniakbasen			Ammoniumbasen
primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ Methylamin Gas (S.-P. -6°)	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ Dimethylamin (S.-P. 7°)	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$ Trimethylamin (S.-P. 3°)	$\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{J}$ Tetramethyl- ammoniumjodid
$\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ Aethylamin (S.-P. 19°)	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Diäthylamin (S.-P. 56°)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Triäthylamin (S.-P. 89°)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{OH}$ Tetraäthylammo- niumhydroxyd
etc.	etc.	etc.	etc.

Die Alkoholradicale können gesättigte oder ungesättigte sein.

Vorkommen. Einzelne Substanzen dieser Reihe finden sich in der Natur, so das Methylamin und Trimethylamin (s. u.).

Bildungsweisen. 1. Aus *Isocyansäureäthern* (s. d.) durch Behandeln mit Kalilauge (Wurtz 1848):

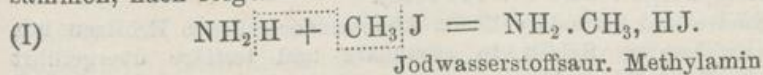


Diese Bildungsweise führt zu primären Basen.

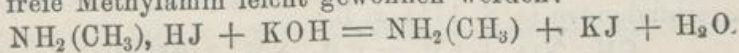
1^a. Auch die Sulfoisocyansäureäther, die Senföle (s. diese), geben beim Erhitzen mit concentrirten Säuren diese Basen.

2. Durch directe Einführung der Alkoholradicale in das *Ammoniak*, indem man letzteres in concentrirter Lösung mit Jodmethyl, Chloräthyl etc., auch Methylnitrat, erhitzt.

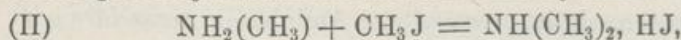
Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom gegen ein Alkoholradical ausgetauscht, und die entstehende Base tritt mit dem gleichzeitig sich bildenden Halogenwasserstoff zu einem Salze zusammen, nach folgendem Schema:



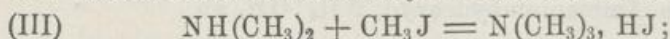
Aus diesem Salze kann durch Destillation mit Kalihydrat das freie Methylamin leicht gewonnen werden:



Das Methylamin kann sich nun aufs Neue mit Jodmethyl vereinigen zu jodwasserstoffsauerm Dimethylamin:

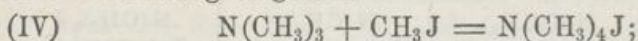


welches wieder mit Kalihydrat die freie Base liefert, die dann zum dritten Male mit Jodmethyl in Reaction treten kann:



durch erneute Destillation des entstandenen Productes mit Kalihydrat entsteht schliesslich das freie Trimethylamin.

Das Trimethylamin endlich kann nochmals mit Jodmethyl eine Verbindung eingehen:



die so entstehende Substanz, das Tetramethylammoniumjodid, ist nun aber kein Salz einer Aminbase mehr, sondern das einer Ammoniumbase, und wird durch Destillation mit Kalilauge nicht mehr zersetzt.

Durch Verwendung mehrerer ungleicher Alkyljodide statt des Methyljodids gelangt man zu Basen, welche verschiedene Alkoholradicale gleichzeitig enthalten, d. h. zu „gemischten“ Aminen etc., z. B.: $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7) = \text{Propyläthylmethylamin}$.

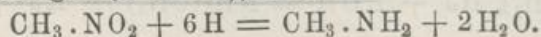
Die oben gegebenen Gleichungen (I) bis (IV) verlaufen in Wirklichkeit nicht strenge nach einander, sondern gleichzeitig neben einander. Man erhält daher zunächst ein Gemisch aller drei zu erwartenden Aminbasen. Man trennt dieselben, da fractionirte Destillation nicht zum Ziele führt, indem man ihr verschiedenes Verhalten gegen Oxalsäureester, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (s. d.), benutzt.

Methylamin erzeugt mit demselben wesentlich: 1) Dimethyloxamid, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)_2$ (fest), neben etwas 2) Monomethyloxamid-säureester, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)$ (flüssig); Dimethylamin hingegen 3) Dimethyloxamid-säureäthylester, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (flüssig). Trimethylamin wirkt auf Oxalester nicht ein. Beim Erwärmen des Reactionsproductes auf dem Wasserbade destillirt letztere Base allein ab; die zurückbleibenden Verbindungen werden getrennt (s. B. 3, 776; 8, 760) und einzeln durch Destillation mit Kali zerlegt, wobei 1) und 2) Methylamin, 3) Dimethylamin liefert.

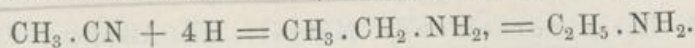
Andere Trennungen der drei Classen von Aminen beruhen auf ihrem Verhalten gegen *Benzolsulfochlorid* (s. d.; B. 23, 2962) und gegen *Metaphosphorsäure* (B. 26, 1020).

Primäre und secundäre Basen können auch durch Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen in secundäre und tertiäre übergeführt werden (z. B. B. 24, 1678).

3. Die *Nitroverbindungen* liefern bei der Reduction primäre Aminverbindungen (s. S. 111), z. B.:



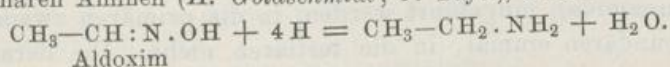
4. Durch Behandeln der *Nitrile* und auch der *Blausäure* mit nascirendem Wasserstoff (S. 118; *Mendius*, 1862):



4^a. Die Isonitrile zersetzen sich mit Salzsäure unter Bildung der primären Aminbasen, aus denen sie auch entstehen (Seite 119).

5. Primäre Amine ($C < 6$) stellt man nach *Hofmann* durch Einwirkung von Brom und Natronlauge auf die *Amide* der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren dar (siehe Amide).

6. Aus den Aldehyden und Ketonen. Die *Oxime* (S. 147) resp. die *Hydrazone* (S. 143 und 152) dieser Verbindungen sind reducirbar zu primären Aminen (*H. Goldschmidt*; *J. Tafel*), z. B.:



Aldoxim

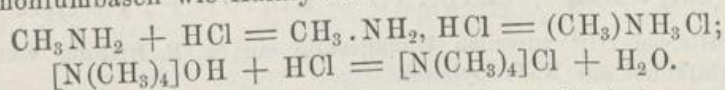
7. Trimethylamin ist gut darstellbar durch Erhitzen von Formaldehyd mit Salmiaklösung; Methylamin durch Reduction von Hexamethylenetetramin (aus Formaldehyd und Ammoniak). *Bull. Soc. Chim.* (1895) 13, 135, 533.

Isomerien. Unter den Aminbasen existiren zahlreiche Isomerien, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$
Isomer	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2(\text{C}_3\text{H}_7) \\ \text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9) \\ \text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \text{ und } \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right.$

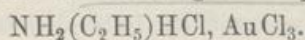
Diese Art der Isomerie ist gleicher Art wie jene der Aether (S. 102), nämlich Metamerie. Ausserdem können von (C_3H_7) an noch die Isomerien der Alkoholradicale in Erscheinung treten. Es können der Theorie nach ebenso viel Amine C_n als Alkohole C_{n+1} existiren.

Verhalten. 1. Allgemeines Verhalten s. o. Bei der Salzbildung verhalten sich die Amine genau wie Ammoniak; die Ammoniumbasen wie Kalihydrat:



Die entstehenden Salze sind weisse, krystallinische, wasserlösliche, oft zerfliessliche Verbindungen. Die salzsauren Salze treten mit Platinchlorid zu meist krystallisirten Platindoppelverbindungen zusammen, welche dem Ammoniumplatinchlorid, $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PtCl}_4$, analog zusammengesetzt sind; also z. B.:
 $2\text{NH}_2[\text{CH}_3], \text{HCl} + \text{PtCl}_4$, salzsaures Methylaminplatinchlorid.

Aehnliches gilt für die Chlorgold-doppelsalze, z. B.:



2. Durch verseifende Mittel, wie Alkalien, Säuren, werden die Stickstoffbasen der Alkoholradicale *nicht verändert*, auch schwer durch oxydirende Mittel (s. B. S. 1237).

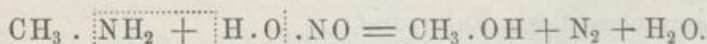
3. Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Classen der Aminbasen beruht darauf, dass in den primären Basen noch zwei, in den secundären noch ein Wasserstoffatom, in den tertiären keines mehr *durch Alkoholradical ersetzbar* ist. An Stelle des Wasserstoffs können auch Säureradical, z. B. Acetyl, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (s. Säureamide), eingeführt werden, in die primären zweimal, in die secundären einmal, in die tertiären nicht. Die derart aus isomeren Aminen entstehenden Producte sind durch die Analyse von einander zu unterscheiden. So giebt Propylamin mit Jodmethyl die Base $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$; das isomere Aethylmethylamin die Base $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3) = \text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$; das gleichfalls isomere Trimethylamin endlich, $(\text{CH}_3)_3\text{N} = \text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, bleibt unverändert.

Die primären Basen unterscheiden sich von den anderen weiter durch ihr Verhalten gegen Chloroform, Schwefelkohlenstoff, salpetrige Säure und Metaphosphorsäure (s. o.).

4. Mit Chloroform und alkoholischem Kali reagiren nur die primären Basen unter Bildung von Isonitrilen (S. 119).

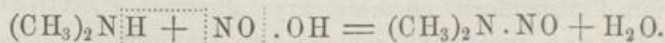
5. Mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung erwärmt, reagiren nur die primären und secundären Basen unter Bildung von Dithiocarbaminsäurederivaten (s. d.); nur die primären können dann in Senföle (s. d.) übergeführt werden.

6. Salpetrige Säure wirkt auf die primären Basen unter Bildung der Alkohole, z. B.:



Hierbei tritt zuweilen Umlagerung ein, z. B. Bildung von Isopropylalkohol aus N-Propylamin.

Secundäre Basen hingegen liefern mit salpetriger Säure Nitrosoverbindungen, z. B. „Dimethylnitrosamin“:

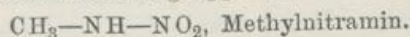


Diese „Nitrosamine“ sind neutrale, unzersetzt siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeiten von gewürzigem Geruch (*Geuther*). Sie

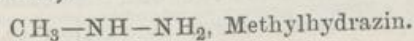
regeneriren bei der Behandlung mit starken Reductionsmitteln die secundären Basen, auch beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure. Hingegen können sie durch schwache Reductionsmittel in Hydrazine (S. 128) umgewandelt werden. Sie leisten zur Reinigung der secundären Basen oft vortreffliche Dienste.

Auf tertiäre Amine wirkt salpetrige Säure nicht ein.

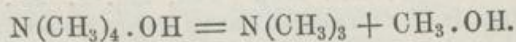
6^a. Durch indirecte Einwirkung von Salpetersäure (B. 22, Ref. 295; 28, 403) entstehen *Nitramine*, d. i. Amine, in welchen ein Aminwasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt ist, z. B.:



Desgleichen entstehen durch indirecte Einführung einer Amingruppe die *Hydrazine* (S. 128):



7. Während die Aminbasen aus ihren Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzt werden, sind aus den quaternären Salzen durch Kalihydrat die freien Basen nicht darstellbar, weil letztere so stark, wenn nicht stärker basisch als Kalihydrat sind. Hingegen verhalten sich jene Salze wie halogenwasserstoffsäure, z. B. gegen Silbernitrat. Die zugehörigen Basen, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, können aus ihnen durch feuchtes Silberoxyd abgeschieden werden. Dieselben sind dem Kalihydrat ausserordentlich ähnlich. Sie können nicht unzersetzt destillirt werden, sondern zerfallen bei der Destillation unter Rückbildung der tertiären Base, wobei die Tetramethylbase ausserdem Methylalkohol, die homologen Basen Olefin und Wasser bilden:



Sie sind von grossem Interesse für die Erkenntniss der Valenz des Stickstoffs, indem sie schwerer durch dreiwertigen als durch fünfwerthigen Stickstoff zu erklären sind (vgl. Trimethylsulfoniumhydroxyd). Mit letzterer Annahme stimmt auch überein, dass die Salze: $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$ identisch sind (V. Meyer u. Lecco); endlich wurden bei quaternären Ammoniumsalzen optisch active Isomere angetroffen (s. S. 26), was am einfachsten durch die Asymmetrie des fünfwerthigen Stickstoffs erklärt wird.

8. Die quaternären Jodide spalten sich beim Erhitzen rückwärts in tertiäre Base und Jodalkyl. Sie vereinigen sich mit zwei oder vier Atomen Brom oder Jod zu *Tri-* und *Pentabromiden*, *-jodiden*, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{J}_4$ (dunkle Nadeln); $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{J}_2$ (lasurblaue Nadeln). Dieselben sind als additionelle

Verbindungen aufzufassen, da sie ihr überschüssiges Halogen leicht wieder verlieren. Auch Hepta- und Enneajodide existiren.

9. Primäre und secundäre Amine geben mit unterchloriger Säure die unbeständigen und stechend riechenden *Chloramine*, indem der Amid-(Imid-)wasserstoff durch Chlor ersetzt wird.

10. Viele Amine bilden relativ beständige *Hydrate* (B. 27, R. 579).

Methylamin, CH_3NH_2 . *Vorkommen* in *Mercurialis perennis* und *annua* („*Mercurialin*“); im Knochendestillat, im Holzdestillat, in der Häringslake. *Entsteht* bei manchen Zersetzungen organischer Verbindungen, z. B. aus Alkaloiden, aus Caffein durch Kochen mit Barythydrat; aus salzsaurem Trimethylamin durch Erhitzen.

Darstellung aus Acetamid, Brom und Natronlauge (B. 18, 2737) oder aus Trimethylendiamin durch Reduction (s. B. 26, R. 932). Dem Ammoniak sehr ähnliches Gas, aber stärker basisch und in Wasser leichter löslich; sein Geruch ist zugleich ammoniakalisch und etwas fischartig. Unter -6° flüssig. Es brennt mit gelblicher Flamme. In wässriger Lösung fällt es wie Ammoniak viele Metallsalze und löst oft die entstandenen Hydroxyde wieder auf.

Löst zum Unterschiede von Ammoniak Nickel- und Kobalt-hydroxyd nicht.

Das salzsaure Salz, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{HCl}$, bildet grosse zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Blätter; das Platinsalz goldgelbe Schuppen oder hexagonale Tafeln. Das Sulfat giebt mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ einen Alaun. Auch ein Carbonat existirt.

Methylchloramin, CH_3NHCl , aus Methylamin, siehe oben.

Methylnitramin, $\text{CH}_3\text{—NH—NO}_2$, ist aus Methylurethan dargestellt worden (B. 22, Ref. 295). Fest, Sm.-P. 38° . Hat sauren Charakter, indem das Imidwasserstoffatom gegen Metall ersetzt werden kann. Reduction giebt Methylhydrazin. Ueber Isonitramine: B. 28, 2299.

Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. *Vorkommen*. Im Peruguano, im Holzessig. *Entsteht* auch bei der Zersetzung des Nitrosodimethylanilins (s. d.) durch Natronlauge. Gas, unter $+7^\circ$ flüssig.

Trimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. In der *Natur* ziemlich verbreitet: in *Chenopodium vulvaria*, in *Arnica montana*, in den Blüten von *Crataegus oxyacantha*, des Birnbaumes etc.; ferner in der Häringslake (*Wertheim*). *Entsteht* als Zersetzungsproduct des Betaïns der Runkelrübe, daher bei der Destillation der Schlempe, neben Ammoniak, Dimethylamin etc., Methylalkohol, Acetonitril. *Darstellung*: A. 267, 254. Ammoniakalisch und durchdringend fischartig riechendes Gas, unter $+3^\circ$ flüssig.

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$, entsteht in grosser Menge direct aus Ammoniak und Jodmethyl. Weisse Nadeln oder grosse Prismen von bitterem Geschmack.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$. Feine, leicht zerfliessliche Nadeln. Bildet viele (giftige) Salze, z. B. auch Platindoppelsalz, Sulfid und Polysulfid, Cyanid etc.

Aethylamin, $C_2H_5NH_2$. Zur Darstellung nach *Hofmann* dient das rohe Aethylchlorid, ein Nebenproduct der Chloralddarstellung. Flüssigkeit, S.-P. $+19^\circ$; ist stärker basisch als Ammoniak, von stark ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Mit Wasser unter Wärmeentwicklung in jedem Verhältniss mischbar. Angezündet verbrennt es mit gelber Flamme.

Löst Thonerde, nicht Eisenoxydhydrat, schwer Kupferoxydhydrat, nicht Cadmiumoxydhydrat.

Aethylstickstoffchlorid, $C_2H_5.NCl_2$, aus der vorigen Verbindung durch Chlorkalk erhalten; gelbes, höchst stechend riechendes Oel.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$. Siedepunkt 56° . Löst Zinkoxydhydrat nicht.

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$. In Wasser nur wenig lösliche, ölige, stark alkalische Flüssigkeit vom Siedepunkt 89° . Die mit Metallsalzen erzeugten Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels meist unlöslich.

N-Propylamin, $C_3H_7.NH_2$. Siedepunkt 49° .

Iso-Propylamin, $C_3H_7.NH_2$. Siedepunkt $31,5^\circ$.

Aethylmethylamin, $(C_2H_5)NH(CH_3)$. Siedepunkt 34 bis 35° .

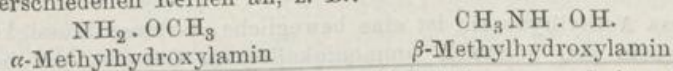
Vinylamin, $(C_2H_3)NH_2$. S.-P. 55° . Leicht zersetzliche Base.

Hexadecylamin, $(C_{16}H_{33})NH_2$. Blätterig krystallinische, paraffin-ähnliche Base ohne Geruch, vom Schmelzpunkt 45° .

Tricetylamin, $(C_{16}H_{33})_3N$. Feste Masse.

Anhang: Hydroxylamine, Hydrazine und Diazoverbindungen.

Die Alkylhydroxylamine, welche sich vom Hydroxylamin, $NH_2.OH$, ableiten, ähnlich wie die Amine vom Ammoniak, gehören zwei verschiedenen Reihen an, z. B.:

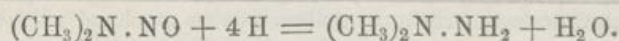


Die Körper der ersten Reihe, aus Oximäthern zu erhalten (S. 147), sind als ätherartige Verbindungen ziemlich beständig und reduciren alkalische Kupferoxydlösung (*Fehling's Lösung*) nicht; die Körper der zweiten Reihe, welche ebenfalls aus gewissen Oximderivaten, ausserdem aber auch bei der Reduction der Nitrokohlenwasserstoffe (S. 111) und durch Alkylierung des freien Hydroxylamins (B. 27, Ref. 496) entstehen, reduciren *Fehling's Lösung* schon in der Kälte und gehen durch

weitere Reduction in primäre Amine über (B. 23, 3597; 24, 3528; 25, 1714; 27, 1350).

β -Methylhydroxylamin, Sm.-P. 42°, und β -Aethylhydroxylamin, Sm.-P. 58°, bilden farblose zersetzliche Prismen (B. 26, 2514).

Als **Hydrazine** bezeichnet man nach *E. Fischer* (Ann. 190, 67; 199, 281, 294) eine Reihe eigenthümlicher, meist flüssiger, den Aminen sehr ähnlicher Basen, welche zwei Atome Stickstoff im Molecül enthalten und sich vom „Diamid“ oder „Hydrazin“, H_2N-NH_2 (*Curtius* und *Jay*, J. pr. Ch. (2) 39, 27), ableiten. Von den Aminen unterscheiden sie sich besonders durch ihre Fähigkeit, alkalische Kupferoxydlösung (*Fehling'sche Lösung*), meist schon in der Kälte, zu reduciren, und durch ihre geringe Resistenz gegen oxydirende Mittel. Gegen Reductionsmittel sind sie indess sehr beständig. Sie entstehen z. B. durch Einwirkung nasirenden Wasserstoffs auf die Nitrosamine (S. 125); weiteres s. u.:

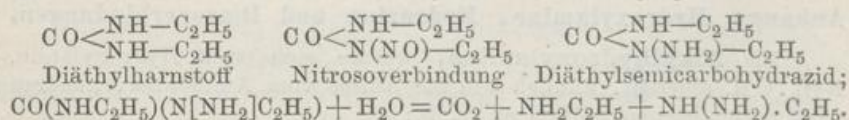


Je nachdem ein, zwei etc. Wasserstoffatome des Diamids gegen Alkoholradicale [R] ersetzt sind, unterscheidet man z. B. primäre Hydrazine, $R.NH-NH_2$, und secundäre; letztere können wieder symmetrisch, $R.NH-NH.R$, oder asymmetrisch, $R_2:N-NH_2$, sein.

Dem symmetrischen Typus entsprechen die aromatischen *Hydrazoverbindungen* (s. d.).

Methylhydrazin, $CH_3-NH-NH_2$. S.-P. 87° (A. 253, 5).

Aethylhydrazin, $C_2H_5-NH-NH_2$. Behandelt man Diäthylharnstoff (s. d.) mit salpetriger Säure, so entsteht eine Nitrosoverbindung, welche durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in das „Diäthylsemicarbohydrazid“ verwandelt wird. Letzteres zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylhydrazin:



Das Aethylhydrazin ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von ätherischem und schwach ammoniakalischem Geruch, die bei 100° siedet. Ist sehr hygroskopisch; bildet an feuchter Luft weisse Nebel; ist in Wasser und Alkohol unter Wärmeentwicklung löslich und wirkt ätzend auf Kork und Kautschuk.

Diäthylhydrazin, $(C_2H_5)_2N-NH_2$, aus Diäthylnitrosamin (s. o.). Ist dem Aethylhydrazin sehr ähnlich. Quecksilberoxyd oxydirt zu

Tetraäthyltetrazon, $(C_2H_5)_2=N-N=N-N=(C_2H_5)_2$, einem farblosen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, stark basischen Oel.

Verhalten der Hydrazine gegen *Aldehyde* und *Ketone* s. d. Weiteres über Hydrazinderivate s. bei Diazoessigester und Aminoguanidin.

Die **Constitution** der Hydrazine ergibt sich aus ihren Bildungsweisen. Da z. B. im Diäthylnitrosamin, $(C_2H_5)_2N-NO$, die Nitrosogruppe wegen ihrer leichten Abspaltbarkeit (S. 125) nicht an den Kohlenstoff, sondern nur an den Stickstoff desamins gebunden sein kann, so hat man die gleiche Atomverbindung für das durch Reduction entstehende Hydrazin anzunehmen.

Die **Diazoverbindungen** der Fettreihe leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von zwei an *einem* Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatomen durch die zweiwerthige Diazogruppe, $-N=N-$, ab (vgl. dagegen Diazoverbindungen der Benzolreihe). Ihre Constitution wurde an dem Diazoessigester (s. d.; *Curtius*, J. pr. Chem. (2) 38, 396) als dem ersten Vertreter dieser Körperklasse ermittelt.

Diazomethan, CH_2N_2 , ein gelbes Gas von höchst giftigen Eigenschaften, ausserordentlich reactionsfähig, wurde auf complicirtem Wege erhalten (v. *Pechmann*, B. 28, 855).

E. Phosphor-, Arsen- etc. Verbindungen.

1. Phosphorverbindungen der Alkoholradicale.

Wie vom Ammoniak, so leiten sich vom Phosphorwasserstoff Verbindungen ab: die primären, secundären und tertiären Phosphine, zu welchen gerade wie bei den Aminen quaternäre Verbindungen, Phosphoniumbasen, hinzutreten. Die ersteren sind den Aminen in der Zusammensetzung und einigen Eigenschaften ganz entsprechend; z. B. auch *nicht verseifbar*; von ihnen aber dadurch unterschieden, dass sie

1) dem kaum mehr basischen Charakter des Phosphorwasserstoffs entsprechend, theilweise nur schwache Basen sind, die nicht auf Lackmus wirken.

Die Salze des Monäthylphosphins zersetzen sich mit Wasser, nicht aber die Salze der secundären und tertiären Verbindungen: die Alkoholradicale sind von schwach basificirender Wirkung.

2) die Leichtentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs widerspiegeln und demgemäss sich an der Luft sehr energisch oxydiren und leicht von selbst entzünden;

3) bei vorsichtiger Sauerstoffzufuhr zu Säuren oder Oxyden, welche sich von der Phosphorsäure ableiten, oxydirt werden, und sich auch zum Theil mit Schwefel oder Halogen verbinden.

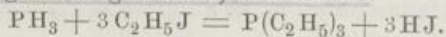
Sie besitzen, entsprechend dem unangenehmen Geruch des Phosphorwasserstoffs, einen äusserst starken betäubenden Geruch;

das Aethylphosphin z. B. hat einen wahrhaft bewältigenden Geruch, und erzeugt auf der Zunge und bis tief in den Schlund hinab einen intensiv bitteren Geschmack.

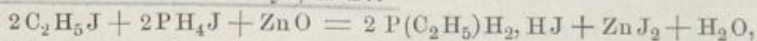
U e b e r s i c h t.

Phosphine			Phosphoniumbas.
primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
(CH ₃)PH ₂ Methylphosphin Gas, Siedep. — 14° selbstentzündlich	(CH ₃) ₂ PH Dimethylphosphin Flüss., Siedep. 25°	(CH ₃) ₃ P Trimethylphosphin Flüss., Siedep. 41° rauchend	(CH ₃) ₄ PJ und (CH ₃) ₄ P. OH Tetramethylphosphoniumhydroxyd
liefern durch Oxydation			kaliähnlich: giebt beim Erhitzen CH ₄ und
mit rauchender Salpetersäure		an der Luft	
(CH ₃)PO(OH) ₂ Methylphosphosäure paraffinähnlich Schmelzp. 105°	(CH ₃) ₂ PO(OH) Dimethylphosphinsäure Schmelzp. 76°	(CH ₃) ₃ PO Trimethylphosphinoxyd zerfl. Nadeln Schmelzp. 240°	

Bildung. 1) Die tertiären Phosphine entstehen direct aus Phosphorwasserstoff und Alkyljodid, neben quaternären Verbindungen, analog Bildungsweise 2) der Amine:



2) Primäre und secundäre Phosphine bilden sich hingegen nach *A. W. Hofmann* (1871) aus Jodphosphonium und Alkyljodiden beim Erhitzen mit Zinkoxyd, z. B.:



und können von einander getrennt werden durch die (S. 129) erwähnte Zersetzlichkeit der Salze der primären Phosphine durch Wasser.

3) Ferner entstehen die tertiären Phosphine (nach *Thénard* 1846, erste Beobachtung) aus Phosphorcalcium und Alkyljodid;

4) aus Phosphortrichlorid und Zinkmethyl.

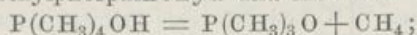
5) Die Phosphoniumverbindungen entstehen durch Vereinigung von tertiären Verbindungen mit Halogenalkyl, und sind den Ammoniumverbindungen sehr ähnlich.

Methylphosphin, CH₃.PH₂ (*Hofmann*), ist ein in Alkohol und Aether leicht lösliches, neutral reagirendes, selbstentzündliches Gas von furchtbarem Geruch.

Trimethylphosphin, $P(CH_3)_3$, geht an der Luft über in Trimethylphosphinoxyd, $P(CH_3)_3O$ (siehe obige Tabelle), das unzersetzt destillirt und von sehr beständigem Charakter ist.

Mit Schwefel bildet das Phosphin ein dem Oxyd analoges Sulfid, mit zwei Atomen Chlor ein Dichlorid, $P(CH_3)_3Cl_2$; mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich zu einer in charakteristisch rothen Blättchen krystallisirenden Verbindung (empfindliche Reaction; Hofmann).

Tetramethylphosphoniumhydroxyd, $P(CH_3)_4OH$. Im Gegensatz zum entsprechenden Ammoniumhydroxyd zersetzt es sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methan:

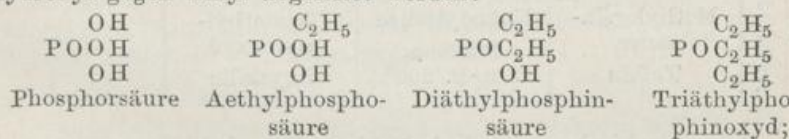


desgleichen die Tetraäthylverbindung unter Bildung von Aethan etc.

Das Triäthylphosphin, $P(C_2H_5)_3$, besitzt keine alkalische Reaction; es riecht in concentrirtem Zustande betäubend, in verdünntem sehr angenehm hyacinthenähnlich.

Die Tendenz des Phosphors, in fünfwerthigen Zustand überzugehen, äussert sich bei diesen Verbindungen in charakteristischer Weise. — Die Gruppe $P(CH_3)_4$ ist ein stark positives, einwerthiges, die Gruppe $P(CH_3)_3$ ein stark positives, zweiwerthiges Radical; erstere ist mit den Alkalimetallen, letztere mit dem Calciummetall vergleichbar. Der Metalloidcharakter des Phosphors geht also durch Hinzutreten der Alkylgruppen in einen mehr metallischen Charakter über.

Die erwähnten Phosphorsäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyde können von der Phosphorsäure durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl abgeleitet werden:



die ersteren lassen sich auch als Alkoholabkömmlinge der phosphorigen resp. unterphosphorigen Säure auffassen, aber nicht als deren Ester, da sie nicht verseifbar sind.

2. Arsenverbindungen der Alkoholradicale.

Entsprechend der Aehnlichkeit des Arsens mit Phosphor und Stickstoff leiten sich auch vom Arsen Alkylverbindungen ab. Jedoch unterscheiden sich dieselben, im Einklang mit dem schon mehr metallischen Charakter des Arsens, von den vorigen Verbindungen dadurch, dass das Arsen neben Alkoholradicalen minder leicht Wasserstoff, als electronegative Elemente, wie Chlor und Sauerstoff, zu binden vermag. Analoga des Monomethylamins und Dimethylamins existiren nur vereinzelt, wohl aber das

Trimethylarsin, welches dem Trimethylamin und -phosphin analog ist. Als primäre und secundäre Verbindungen treten auf: Methylarsendichlorid, $\text{CH}_3\text{-AsCl}_2$, Dimethylarsenchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{=AsCl}$, Dimethylarsin, $(\text{CH}_3)_2\text{=AsH}$, und analoge Substanzen.

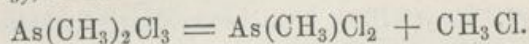
	Typus	A r s i n e			Arsoniumbasen
		primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
I.	AsCl_3	$\text{AsCl}_2(\text{CH}_3)$ Methylarsen- dichlorid Flüss., S.-P. 133 ⁰	$\text{AsCl}(\text{CH}_3)_2$ Kakodylchlorid Flüss., S.-P. 100 ⁰	$\text{As}(\text{CH}_3)_3$ Trimethylarsin Flüss., S.-P. 70 ⁰	$\text{As}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$ Tetramethyl- arsenhydroxyd, kaliähnlich; $\text{As}(\text{CH}_3)_4 \text{J}$ Tafeln;
II.	AsCl_5	Chloradditionsproducte:			$\text{AsCl}(\text{CH}_3)_4$ Tetramethyl- arsenchlorid
		$\text{AsCl}_4(\text{CH}_3)$ Methylarsen- tetrachlorid	$\text{AsCl}_3(\text{CH}_3)_2$ Kakodyltri- chlorid	$\text{AsCl}_2(\text{CH}_3)_3$ Trimethyl- arsendichlorid	
		Entsprechende Oxyde:			
III.	As_2O_3	$\text{As}(\text{CH}_3)\text{O}$ Methylarsen- oxyd Prism., Sm.-P. 95 ⁰	$[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ Kakodyloxyd Flüss., S.-P. 150 ⁰		
IV.	$\text{AsO}(\text{OH})_3$	$(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})_2$ Methylarsin- säure Tafeln	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ Kakodylsäure Prismen, Sm.-P. 200 ⁰	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ Trimethyl- arsinoxyd Krystalle	

Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten von betäubendem Geruch und zum Theil unerträglich reizender Wirkung auf die Schleimhäute. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften. Ausser ihnen existiren noch quaternäre Verbindungen, welche den quaternären Phosphoniumverbindungen völlig analog sind.

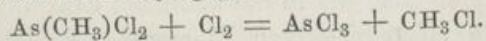
Das Halogen der Chlorverbindungen ist leicht gegen die äquivalente Menge Sauerstoff austauschbar. So entsprechen den chlorhaltigen Verbindungen der Reihe I der Uebersichtstabelle die Oxyde der Reihe III. Dieselben sind flüssige oder feste, betäubend riechende Substanzen, welche sich wie basische Oxyde verhalten; sie gehen durch Salzsäure wieder in die Chloride der Reihe I über.

Auch hier tritt sehr ausgesprochen die Neigung des Arsens hervor, aus dem (scheinbar) dreiwertigen in den fünfwerthigen Zustand überzugehen. Die obigen Chloride und das Trimethylarsin vereinigen sich alle mit zwei Chloratomen zu Verbindungen des Typus AsX_5 (s. Uebersicht, II. Reihe). Die obigen Sauerstoffverbindungen des Typus AsX_3 (Reihe III), sowie das Trimethylarsin sind desgleichen oxydirbar zu den um ein Sauerstoffatom (oder zwei OH) reicheren Verbindungen, Säuren oder Oxyden, der Reihe IV [z. B. das Kakodyloxyd, $(\text{R}_2\text{As})_2\text{O}$, zu Kakodylsäure, $\text{R}_2\text{As} \cdot \text{OOH}$], welche auch aus den Chloriden der Reihe II durch Austausch von Halogen gegen Sauerstoff resp. Hydroxyl entstehen. Solche Producte sind dann völlig analog den oben besprochenen Phosphosäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyden.

Die Verbindungen $\text{As}(\text{CH}_3)_x\text{Cl}_{5-x}$ des Typus AsX_5 (Reihe II) zerfallen (*Baeyer*) alle beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlormethyl und liefern so Verbindungen $\text{As}(\text{CH}_3)_{x-1}\text{Cl}_{4-x}$ (Typus AsX_3), z. B.:



Die Abspaltung des Chlormethyls findet um so leichter statt, je weniger Methylgruppen im Molecül vorhanden sind, so dass $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ bei stärkerem Erhitzen, $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$ bei 50° , $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$ schon bei 0° zerfällt. Lässt man daher Chlor auf $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so präsentirt sich die Reaction als directer Austausch von Alkyl gegen Chlor:



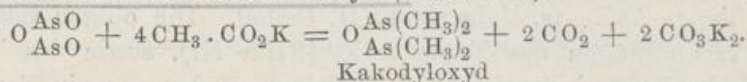
Will man Arsen für ein dreiwertiges Element halten, so kann man für diese Ansicht eine Stütze darin finden, dass AsCl_5 nicht und auch $\text{As}(\text{CH}_3)_5$ nicht sicher existiren: man fasst dann die Verbindungen des Typus AsX_5 auf als moleculare Verbindungen von $\text{AsX}_3 + \text{Cl}_2$. Die Anlagerung des Chlormolecüls wäre dann durch die latente Affinität des Chlors zum Arsen und zum Alkoholradical bedingt, welche in der That bei höherer Temperatur in der Abspaltung von Chloralkyl ihren Ausdruck findet.

Interessant ist, dass ebenso wie freies „Methyl“ auch das isolirte Radical $-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ nicht existirt, sondern dem Kakodyl die verdoppelte Formel $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ („Di-arsendimethyl“) zukommt.

- A. Tertiäre Arsine entstehen: 1. Aus Arsennatrium und Alkyljodid (*Cahours* und *Riche*): $\text{AsNa}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3 \text{NaJ}$.
2. Aus Zinkalkyl und Arsenrichlorid (*Hofmann*).

Arsentrimethyl, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, und **Arsentriäthyl**, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, sind in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten. Sie rauchen an der Luft und gehen dabei unter Erhitzen in **Trimethyl(äthyl)arsinoxid** über.

B. Secundäre Arsine entstehen durch Destilliren von essigsaurem Kali mit Arsenrioxyd (*Cadet* 1760):



Kakodyloxyd

Das so erhaltene Destillat von Kakodyloxyd und Kakodyl, „Alkarsin“ genannt, raucht an der Luft und ist selbstentzündlich (*Cadet's* „rauchende arsenikalische Flüssigkeit“). Hieraus erhält man (*Bunsen* 1838) durch Salzsäure Kakodylchlorid, daraus mit Kalilauge das reine

Kakodyloxyd, eine betäubend riechende, Uebelkeit erregende, die Nasenschleimhaut unerträglich reizende, unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich und von neutraler Reaction ist. Es bildet mit Säuren Salze, z. B. mit Salzsäure das **Kakodylchlorid**:



Letzteres ist eine noch betäubender riechende und unerträglicher wirkende Flüssigkeit, deren Dampf selbstentzündlich ist; liefert bei der Reduction je nach den Bedingungen **Dimethylarsin**, $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, S.-P. 36°, oder

Kakodyl, $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ (von *κακώδης*, „stinkend“), eine farblose, bewegliche, in Wasser unlösliche, unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit von furchtbar widrigem und Erbrechen bewirkendem Geruch. An der Luft ist es so entzündlich wie Phosphordampf, und bildet bei langsamem Zutritt derselben das Oxyd, wie es sich auch direct mit Chlor, Schwefel etc. verbindet. Das Kakodyl spielt also bis in die kleinsten Einzelheiten die Rolle eines einfachen electropositiven Elementes; es ist ein „wahres organisches Element“ (*Bunsen*).

Kakodylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$, ist krystallisirt, in Wasser löslich, geruchlos und giftig. Sie bildet krystallisirbare Salze.

C. Primäre Arsine (*Baeyer* 1858) entstehen aus

Alkylarsendichlorid, CH_3AsCl_2 , welches seinerseits aus Kakodyltrichlorid beim Erhitzen unter Chlormethylabspaltung resultirt. In Wasser ohne Zersetzung lösliche, schwere Flüssigkeit, unzersetzt siedend, deren Dämpfe von entsetzlich aggressiver Wirkung sind.

Methylarsinsäure, $(\text{CH}_3)\text{AsO}_3\text{H}_2$, entsteht als Natronsalz leicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf arsenigsaures Natron.

3. Antimon-, Bor- und Siliciumverbindungen.

Trimethylstibin, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ (*Landolt*), ist eine höchst unangenehm ziebelartig riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit.

Antimonpentamethyl, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$, ist eine destillirbare, ölige, schwach riechende, nicht selbstentzündliche Flüssigkeit (*Buckton*).

Tetramethylstiboniumhydroxyd, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, ist wieder dem Kalihydrat sehr ähnlich.

Bortriäthyl, $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (*Frankland*), ist eine selbstentzündliche, mit grüner Flamme und starker Russabscheidung brennende Flüssigkeit; das Bortrimethyl, $\text{Bo}(\text{CH}_3)_3$, ein ganz analoges Gas von unerträglich stechendem Geruch.

Die Siliciumverbindungen (*Friedel* und *Crafts*) sind im Gegensatz zu den vorherigen Verbindungen nicht dem leicht entzündlichen Siliciumwasserstoff, sondern dem Methan und den Paraffinen ähnlich und an der Luft nicht selbstentzündlich.

Siliciumtetramethyl, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, ist eine dem Pentan ähnliche, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit.

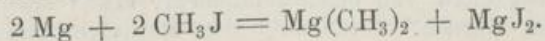
F. Metallverbindungen der Alkoholradicale.

Die Alkoholradicale hat man mit fast allen wichtigeren Metallen verbinden können. Die Zusammensetzung solcher Verbindungen, auch Organometalle oder metallorganische Verbindungen genannt, entspricht fast stets derjenigen der Metallchloride, aus welchen sie sich durch Ersetzung des Halogens gegen Alkyl ableiten. Es sind farblose, leicht bewegliche und bei relativ niedrigen Temperaturen unzersetzt siedende Substanzen, von denen sich manche mit Wasser heftig zersetzen und an der Luft explosionsartig entzünden, andere aber luft- und wasserbeständig sind. Zur ersteren Kategorie gehören die Magnesium-, Zink- und Aluminiumalkyle, zur letzteren die Quecksilber-, Blei- und Zinnverbindungen.

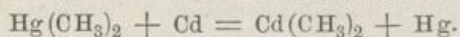
Substanzen, welche ausser dem Alkoholradical noch Halogen an das Metall gebunden enthalten, sind gleichfalls bekannt, z. B. $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, Aethylquecksilberchlorid. Sie verhalten sich wie Salze; das Halogen in ihnen kann gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, wodurch basische Verbindungen, z. B. $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$, Aethylquecksilberhydroxyd, entstehen, die oft weit stärker basisch sind, als die entsprechenden Metallhydroxyde, dem electropositiven Charakter der Alkoholradicale entsprechend, und selbst dem Kalihydrat gleichen. Solche Hydroxyde (oder Oxyde) sind nicht unzersetzt flüchtig.

Bildungsweisen. 1. Durch Behandlung von Halogenalkyl mit dem betreffenden Metall.

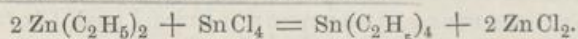
So entstehen z. B. Zink-, Magnesium- und Quecksilberalkyl:



2. Durch Behandlung von Zinkalkyl oder Quecksilberalkyl mit dem Metall. So entstehen z. B. Cadmiumäthyl und Kaliummethyl:



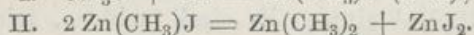
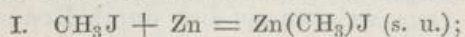
3. Durch doppelten Austausch zwischen Zinkalkyl und dem Chlorid des betreffenden Metalls:



Kalium- und Natriummethyl, $\text{K}(\text{CH}_3)$ und $\text{Na}(\text{CH}_3)$, wie Kalium- und Natriumäthyl, $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)$ und $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)$, sind in freiem Zustande nicht bekannt. Beim Eintragen von metallischem Natrium in Zinkäthyl scheidet sich Zink aus, und es entsteht eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl.

Versucht man, letzteres durch Destillation im Kohlensäurestrome zu entfernen, so absorbirt das Kaliummethyl etc. die Kohlensäure und bildet essigsäures etc. Kali.

Zinkmethyl, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (*Frankland* 1849). Dieser wichtige Körper wird, wie die anderen Zinkalkyle, nach Bildungsweise 1 dargestellt. Die Reaction verläuft in zwei Phasen:



Die erste Phase vollzieht sich beim Erhitzen, die zweite beim Destilliren des entstandenen Productes. Das Zink verwendet man zweckmässig in Form des „Kupfer-Zinkpaares“ (s. S. 47). Die Reaction wird durch Essigätherzusatz (aus unbekanntem Gründen) begünstigt.

Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 46° und dem Specif. Gew. 1,39. Riecht ausnehmend durchdringend und widrig; entzündet sich an der Luft sofort und brennt mit glänzend röthlichblauer Flamme (Zinkflamme) unter Bildung von Zinkoxyd.

Mit Wasser zersetzt es sich heftig zu Methan und Zinkhydroxyd. Giebt mit Jodmethyl Aethan. Dient u. a. zur Darstellung secundärer und tertiärer Alkohole und des Acetons.

Mit Jod setzt es sich um zu Zinkmethyljodid, ZnCH_3J (siehe oben, weisse Blättchen), und Jodmethyl; weiteres Jod erzeugt Zinkjodid und Jodmethyl.

Zinkäthyl, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist dem Zinkmethyl völlig ähnlich; es siedet bei 118° . Specif. Gew. 1,18.

Quecksilbermethyl, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ (*Frankland*), und Quecksilberäthyl, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (*Buckton*) (siehe Bildungsweise 1), auch 3), sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem, etwas süßlichem, bald widerwärtigem Geruch. Siedepunkt der Methylverbindung 95° , der

Aethylverbindung 159°, Specif. Gewicht der ersteren > 3. Luftbeständig, aber entzündbar. Beide Substanzen, zumal die Methylverbindung, sind sehr giftig. Durch Salzsäure entsteht **Methylquecksilberchlorid**, $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCl} = \text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{CH}_4]$, ein farbloses Salz, dem ein Hydroxyd, $\text{Hg}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$, von stark alkalischer Reaction correspondirt.

Aluminiummethyl, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, ist selbstentzündlich und zersetzt sich heftig mit Wasser. Siedepunkt 130°. Dampfdichte; B. 22, 551. Auch **Cadmium-** und **Magnesiummethyl** sind bekannt.

Bleimethyl, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, und **-äthyl**, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (*Cahours*), entstehen nach Bildungsweise 3, wobei sich merkwürdiger Weise Blei abscheidet: $2\text{PbCl}_2 + 2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Pb}(\text{CH}_3)_4 + \text{Pb} + 2\text{ZnCl}_2$. Luftbeständig. Interessant, weil in ihnen das Blei vierwerthig auftritt. Das **Hydroxyd**, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$, bildet spitze Prismen, riecht wie Senf und ist ein starkes Alkali.

Desgleichen sind die **Zinnverbindungen** (*Ladenburg, Frankland*): **Zinntetramethyl**, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, **Zinntetraäthyl**, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, **Zinntriäthyl**, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, **Zinndimethyl**, $\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4$, u. a. interessant, weil sie die Vierwerthigkeit des Zinns erweisen.

V. Aldehyde und Ketone, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Die Aldehyde und Ketone sind Substanzen, welche aus den primären resp. secundären Alkoholen durch Oxydation unter *Austritt* von *zwei* Atomen *Wasserstoff* entstehen.

Die *Aldehyde* bilden sich aus den primären Alkoholen und können durch *weitere Oxydation* unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms leicht in die entsprechenden *Säuren* mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen* übergeführt werden. Sie besitzen demgemäss stark reducirende Eigenschaften.

Die *Ketone* entstehen durch Oxydation der secundären Alkohole und sind schwerer weiter zu oxydiren; sie haben keine reducirenden Eigenschaften. Die *Oxydation* führt *nicht* zu *Säuren* mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen*, sondern unter Spaltung der Kohlenstoffkette zu *Säuren* mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül.

Die Anfangsglieder beider Classen sind neutrale Flüssigkeiten (nur Formaldehyd ist gasförmig) von eigenthümlichem Geruch, die leicht in Wasser löslich und leicht flüchtig sind. Bei steigender Kohlenstoffatomzahl werden sie bald wasserunlöslich, der Geruch nimmt ab bei zunehmendem Siedepunkte, die höchsten