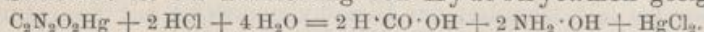


säure vielleicht das Oxim des Kohlenoxyds, Carbyloxim: $C:NOH$; indessen sind auch die Formeln $C(NO\bar{H}) : C(NO\bar{H})$ und $\bar{O} \cdot \bar{N} : CH : CH : N \cdot \bar{O}$ in Vorschlag gebracht worden. B. 26, 1403; B. 27, 2817; R. 745).

Knallquecksilber, $C_2N_2O_2Hg$. Zur Darstellung löst man 1 Thl. Quecksilber, bei gewöhnlicher Temperatur in 12 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.34 und fügt diese Lösung unter fortwährendem Umschütteln zu 10 Thl. 90-procentigen Alkohols, der sich in einem sehr geräumigen Glaskolben befindet; beginnt die Reaction nicht von selbst, so erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade bis sich Gasbläschen zeigen und stellt ihn sodann bis zum Ablauf der stürmischen Reaction zweckmässig in's Freie. Man kann das krystallinisch ausgeschiedene Knallquecksilber aus heissem Wasser umkrystallisiren (in der Kälte löst es sich nur wenig), und erhält es so in zarten, seidenglänzenden Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Es ist sehr giftig. Getrocknet verpufft es heftig durch Erhitzen, Reiben oder Schlag, sowie durch Berührung mit conc. Schwefelsäure. Man benützt das Knallquecksilber zum Füllen der (kupfernen) Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. w. Seine Zersetzung durch Salzsäure ist zur Darstellung von Hydroxylamin geeignet:



Knallsilber, $C_2N_2O_2Ag_2$. Farblose, undurchsichtige, glänzende Nadeln. Noch explosiver als Knallquecksilber. Aus seiner heissen Lösung erhält man mit 1 Mol. ClK das leicht lösliche Doppelsalz $C_2N_2O_2AgK$, aus dessen Lösung durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure das saure Silbersalz pulverig ausfällt.

Trinitroacetonitril, $C(NO_2)_3 \cdot CN$, aus fulminursäurem Kalium mit Salpeterschwefelsäure. Flüchtige Krystallmasse; schmilzt bei 41.5° und explodirt bei 200° . Lässt sich in Dinitroacetonitril, $CH(NO_2)_2 \cdot CN$ überführen. Fulminursäure, $C_2H_3N_3O_3$, verpuffende Krystallmasse. Einbasische Säure, deren Alkalisalze aus Knallquecksilber durch Kochen mit wässrigen Chloralkalium entstehen. Die Constitution der Fulminursäure ist noch ganz unbekannt.

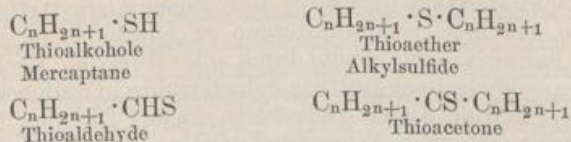
Schwefelhaltige Verbindungen.

Den vier Organogenen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff kommt in der Chemie des Kohlenstoffs von allen übrigen Elementen wohl der Schwefel an Bedeutung am nächsten. Der Schwefel tritt in der unbelebten Natur vorzugsweise als schwefelsaures Salz der Alkalien und alkalischen Erden auf. Derartige Verbindungen gelangen in die Pflanze und nehmen dort, neben den Organogenen, wesentlichen Antheil am Zustandekommen der Eiweisskörper. Es sind das diejenigen Substanzen, welche den Hauptbestandtheil jeder pflanzlichen und thierischen Zelle bilden, und daher für den Menschen die unentbehrlichsten Nahrungsmittel. Indem das Eiweiss im Thierkörper oxydirt und gespalten wird, geht der Schwefel wieder in seine höchste Oxydationsstufe, die Schwefelsäure über; an Alkalien gebunden, verlässt diese den animalischen Organismus, um so wiederum in den allgemeinen Kreislauf einzutreten.

Unsere Kenntnisse gestatten es indessen noch nicht, das Schwefelatom in seinen Beziehungen zu den übrigen Elementen auf jedem Schritte dieses für uns so wichtigen Kreislaufs zu verfolgen. Wohl aber kennt

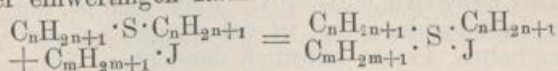
man eine grosse Anzahl von Schwefelverbindungen, die in praktischer oder theoretischer Hinsicht das Interesse in Anspruch nehmen.

Von den Alkoholen und Aethern, den Aldehyden und Acetonen, sowie von den Säuren leiten sich schwefelhaltige Verbindungen durch Ersatz der Sauerstoffatome gegen ein Schwefelatom ab, z. B.:

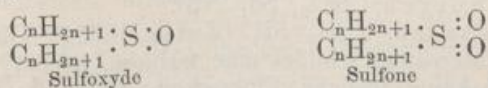


Ausser derartigen Verbindungen des Schwefels, welche mit denen des Sauerstoffs vergleichbar sind, kennt man noch solche, in denen das Schwefelatom nicht zweiwerthig, wie im Schwefelwasserstoff SH_2 , sondern mit einer höheren Valenz auftritt, und solche, in denen die Fähigkeit der Schwefelatome, sich untereinander zu verketten, zur Geltung kommt.

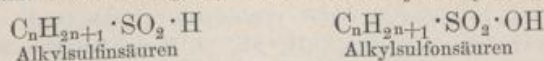
Die Alkylsulfide vereinigen sich direct mit Alkyljodiden etc. zu Sulfinverbindungen, in denen ein vierwerthig fungirendes Schwefelatom mit vier einwerthigen Radicalen verbunden ist:



Die Alkylsulfide nehmen auch direct Sauerstoff auf, und man gelangt so zu den Sulfoxyden und Sulfonen mit 4, resp. 6werthigem Schwefelatom:



Befindet sich die SO_2 -gruppe der Sulfone nur mit einem Alkyl in Verbindung, so gelangt man zu den Sulfinsäuren, wenn die Sättigung des Moleküls durch ein Wasserstoffatom, und zu den Sulfonsäuren, wenn diese Sättigung durch eine Hydroxylgruppe erfolgt:



Vor dem Sauerstoff zeichnen sich die Atome des Schwefels durch die Fähigkeit aus, sich unter einander zu verketten; dieses ist besonders der Fall in den Disulfiden $C_nH_{2n+1} \cdot S \cdot S \cdot C_nH_{2n+1}$, die leicht aus 2 Mol. eines Mercaptans in Folge von H-austritt entstehen.

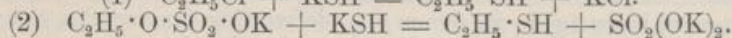
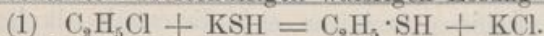
Die einfachsten, aber darum in mehrfacher Beziehung nicht weniger wichtigen Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs, wie Schwefelkohlenstoff CS_2 , Kohlenoxysulfid COS , u. s. f. pflegt man, wie den Kohlenstoff selbst, in der „Anorganischen Chemie“ abzuhandeln.

Mercaptane (Thioalkohole, Alkylsulfhydrate).

Die Thioalkohole, in denen die Hydroxylgruppe der gewöhnlichen Alkohole durch eine Sulphydrylgruppe ersetzt ist, bilden im Anfang der homologen Reihe $C_nH_{2n+1} \cdot SH$ flüchtige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten von widerlichem, lauchartigem Geruch. Von den Alkoholen

unterscheiden sie sich durch ein grösseres Vermögen, Salze zu bilden, indem sie sich nicht nur in wässrigen Alkalien leicht lösen, sondern auch mit Schwermetallen, wie Kupfer, Blei, Quecksilber, beim Zusatz von deren Acetaten zu ihrer alkoholischen Lösung gut charakterisirte Salze liefern — woher der Name „Mercaptan“ (von mercurium captans). Mit concentrirter Schwefelsäure liefern die Mercaptane keine Aetherschwefelsäuren wie die Alkohole, sondern werden zu Disulfiden (s. u.) oxydirt, in welche sie übrigens auch schon durch die Wirkung des Luftsauerstoffs übergehen, während concentrirte Salpetersäure in Sulfonsäuren (s. u.) überführt. Die Chloride dieser Sulfosäuren, wie $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$, werden umgekehrt durch nascirenden Wasserstoff wieder zu Mercaptanen reducirt.

Aus den Alkoholen lassen sich die Mercaptane, obwohl in nicht sehr glattem Reactionsverlauf, direct mit P_2S_5 gewinnen. — Zur Darstellung erhitzt man (1) Halogenalkyle mit alkoholischem KSH unter Druck (in Autoclaven) oder man destillirt (2) aetherschwefelsaure Salze mit einer concentrirten überschüssigen wässrigen Lösung von KSH:



Methylmercaptan, $CH_3 \cdot SH$. Bildet sich bei der Gährung von Eiweiss unter Luftabschluss und ist daher auch in den menschlichen Darmgasen enthalten. Leicht künstlich darstellbar. Sdp. $+6^\circ$. Perchloromethylmercaptan, $CCl_3 \cdot SCl$, durch Chlorirung des Schwefelkohlenstoffs (in Gegenwart von Jod); gelbes, unangenehm riechendes Oel; Sdp. $147^\circ-148^\circ$; $D_{13} = 1.71$. Gibt mit fein zertheiltem Silber oder mit $SnCl_2$ Thiophosgen $CSCl_2$, Sdp. 73° .

Aethylmercaptan, $C_2H_5 \cdot SH$ (Zeise 1833.) Diese Substanz, das gewöhnliche „Mercaptan“ bildet eine farblose, höchst widerlich riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit. Sdp. 36° ; $D_{20} = 0.839$. Das Mercaptan wird neuerdings zur Fabrication des Sulfonyls benutzt. Das Quecksilbermercaptid, $(C_2H_5 \cdot S)_2Hg$, bildet aus Alkohol glänzende Blättchen, Smp. $76-77^\circ$. Bleimercaptid, $(C_2H_5 \cdot S)_2Pb$, gelber Niederschlag.

Propylmercaptane, $C_3H_7 \cdot SH$. 1) Normales —, Sdp. 68° . 2) Isopropyl —, Sdp. $57-60^\circ$. Butylmercaptane, $C_4H_9 \cdot SH$. 1) Norm. Butyl —, Sdp. 97° . 2) Isobutyl —, Sdp. 88° . 3) Sec. Butyl —, Sdp. 85° . 4) Tertiärbutyl —, Sdp. $65-67^\circ$. Die höheren Mercaptane, nur wenig bekannt, sind feste Körper.

Ein ungesättigtes Mercaptan ist Allylmercaptan, $C_3H_5 \cdot SH$; flüssig; Sdp. 90° .

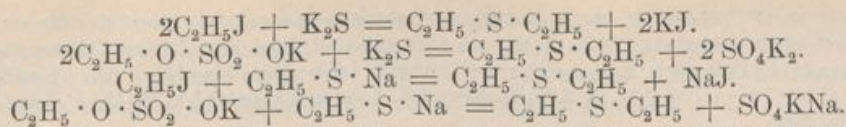
Zweiwerthige Mercaptane oder Thioglycole.

Ein Methylenmercaptan (Thiomethylenglycol), $CH_2(SH)_2$, entsteht anscheinend aus Thioformaldehyd und Schwefelwasserstoff, wurde indessen noch nicht isolirt.

Aethylenmercaptan (Thioaethylenglycol), $CH_2(SH) \cdot CH_2(SH)$, aus Aethylenbromid und alkoholischem KSH. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 146° . Im Verhalten dem Mercaptan ähnlich. — Monothioaethylenglycol, $CH_2(SH) \cdot CH_2(OH)$, flüssig; aus Chlorhydrin $C_2H_4(OH)Cl$ und KSH.

Alkylsulfide (Thioaether).

Die Alkylsulfide, $C_nH_{2n+1} \cdot S \cdot C_nH_{2n+1}$, werden (entsprechend den Alkylsulhydraten), aus Halogenalkylen oder ätherschwefelsauren Salzen und Kaliumsulfid, oder Halogenalkylen und Mercaptiden gewonnen:

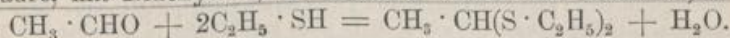


Nach den letzteren Umsetzungen sind auch Alkylsulfide mit zwei verschiedenen Radicalen darstellbar. — Die Sulfide bilden farblose, specifisch leichte, in Wasser unlösliche, destillirbare Flüssigkeiten von widerlichem Geruch; sie enthalten keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Dagegen vereinigen sie sich mit Metallsalzen zu Doppelverbindungen wie z. B. $(CH_3)_2S \cdot HgCl_2$, verbinden sich mit Brom zu Dibromiden, wie $(CH_3)_2SBr_2$, mit Sauerstoff zu Sulfoxiden (s. u.), die durch weitere Oxydation in Sulfone übergehen.

Methylsulfid, $CH_3 \cdot S \cdot CH_3$. Bei 37.5° siedende Flüssigkeit. Addirt Br_2 , $HgCl_2$ etc. Aethylsulfid (Schwefeläthyl), $C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$. Sdp. 92° . Addirt Br_2 , $HgCl_2$ etc. Normalpropylsulfid, $C_3H_7 \cdot S \cdot C_3H_7$. Sdp. 142° . Isopropylsulfid siedet bei 120.5° . Normalbutylsulfid, $C_4H_9 \cdot S \cdot C_4H_9$. Sdp. 182° . Isobutylsulfid siedet bei 171° . — Vinylsulfid, $CH_2 \cdot CH \cdot S \cdot CH \cdot CH_2$. Wesentlicher Bestandtheil des Oels von *Allium ursinum*; Sdp. 101° ; spec. Gew. 0.912. Allylsulfid, $C_3H_5 \cdot S \cdot C_3H_5$, bei 140° siedendes Oel, bildet einen Bestandtheil des Knoblauchöls (aus *Allium sativum*), woher das Radical C_3H_5 seinen Namen erhielt (Vgl. jedoch B. 25, R. 910). Aus Allyljodid durch K_2S . Gibt mit alkoholischem Silbernitrat eine krystallisirbare Verbindung $(C_3H_5)_2S \cdot 2NO_3Ag$.

Als Sulfide zweiwerthiger Mercaptane zu betrachten sind die Sulfurane: Aethylsulfuran, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot S \cdot CH : CH_2$, Sdp. 215° .

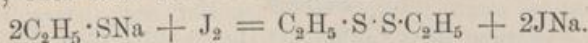
Von praktischem Interesse sind die gleichfalls hierhergehörigen Mercaptale und Mercaptole (Baumann 1885): erstere entstehen durch Condensation von Mercaptanen, in Gegenwart von Chlorzink oder Salzsäure, mit Aldehyden; die letzteren ebenso aus Acetonen, z. B.:



Aethylidenmercaptal, $CH_3 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$, specifisch leichtes Oel, Sdp. 186° . Acetonmercaptol, $(CH_3)_2C(S \cdot C_2H_5)_2$, aus Aceton und Mercaptan; mit Umgehung des letzteren, durch seinen Geruch äusserst lästigen Körpers, wenn man äthylunterschwefeligsäures Salz in Gegenwart von Aceton mit Salzsäure behandelt (wobei das frischentstandene Mercaptan sich sofort mit dem Aceton condensirt). Das Aceton- oder Dimethyldiäthylmercaptol siedet bei 190° . Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es das als Schlafmittel wichtige Sulfonal (s. d.).

Alkyldisulfide.

Die Alkyldisulfide $C_nH_{2n+1} \cdot S \cdot S \cdot C_nH_{2n+1}$ entstehen beim Erwärmen von Halogenalkylen oder ätherschwefelsauren Salzen mit Kaliumdisulfid; ferner durch Oxydation von Mercaptanen mittelst conc. Schwefelsäure, Einwirkung von Jod auf die Mercaptide, Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf Mercaptane, oder auch durch den Sauerstoff der Luft; z. B.:

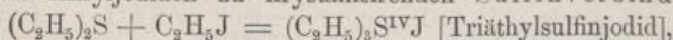


Die Disulfide sind in Wasser unlösliche, destillirbare Substanzen von unangenehmem Geruch. Durch Reductionsmittel gehen sie wiederum leicht in Mercaptane über. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert Thiosulfonsäureester, wie $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_2H_5$.

Methyldisulfid, $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, bei 112° siedendes Oel, schwerer als Wasser. Aethyldisulfid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, bei 153° siedende Flüssigkeit. Normalpropyldisulfid, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, siedet bei 192.5° . Isopropyldisulfid, Sdp. 174.5° . Isobutyldisulfid, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, Sdp. 220° . Isoamyldisulfid, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$, Sdp. 250° .

Sulfinverbindungen.

Die Alkylsulfide vereinigen sich, wie mit anderen Substanzen, so auch mit Alkyljodiden zu krystallisirenden Sulfinverbindungen:



welche sich wie Salze verhalten, deren einwerthiges Radical, wie $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ —, analog der Teträthylammoniumgruppe $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ —, stark basische Eigenschaften besitzt (Oefele 1844). Aus den Sulfinjodiden erhält man durch feuchtes Silberoxyd die freien Basen, z. B. das Triäthylsulfinoxydhydrat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}^{\text{IV}}(\text{OH})$, eine krystallinische, leicht lösliche und zerfließliche Substanz von stark alkalischer Reaction, die aus den Lösungen der Schwermetalle Metalloxyde ausfällt, das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und aus der Luft Kohlendioxyd aufnimmt — in ihrem Verhalten also vollständig an die Alkalien erinnert.

Die stark basischen Eigenschaften und das Gesamtverhalten der Sulfinverbindungen lassen sich nicht durch eine Formulirung derselben als Molecularverbindungen wie z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ mit zweiwerthigem Schwefelatom, deuten; man muss sie vielmehr als atomistische Verbindungen mit vierwerthigem Schwefelatom auffassen. Hierfür, sowie für die Gleichheit der vier Valenzen, spricht auch die neuerdings nachgewiesene Identität der beiden Sulfinjodide aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{J}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_3) + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.

Trimethylsulfinjodid, $(\text{CH}_3)_3\text{S}^{\text{IV}}\text{J}$. In Wasser lösliche Prismen, die durch feuchtes Silberoxyd in Trimethylsulfinoxydhydrat, $(\text{CH}_3)_3\text{S}(\text{OH})$, eine ölige starke Base, übergehen. Triäthylsulfinjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}^{\text{IV}}\text{J}$, krystallisirt in rhombischen Tafeln. Triäthylsulfinoxydhydrat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}(\text{OH})$, Krystalle. Starke Base.

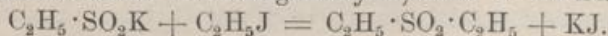
Sulfoxyde.

Durch concentrirte Salpetersäure werden die Sulfide in Nitrate der Sulfoxyde $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ übergeführt; aus diesen Nitraten erhält man die freien Sulfoxyde (Saytzeff 1866) mittelst Baryumcarbonat als neutrale, farb- und geruchlose Substanzen, die nicht unzersetzt flüchtig sind. Durch nasirenden Wasserstoff werden die Sulfoxyde wieder zu Sulfiden reducirt, Oxydationsmittel verwandeln in Sulfone.

Dimethylsulfoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{\text{IV}}\text{O}$, sowie Diäthylsulfoxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}^{\text{IV}}\text{O}$, sind in der Kälte erstarrende Flüssigkeiten. Dipropylsulfoxyd, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}^{\text{IV}}\text{O}$, Smp. 15° . Dibutylsulfoxyd, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}^{\text{IV}}\text{O}$, Smp. 32° . Diisobutylsulfoxyd, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}^{\text{IV}}\text{O}$, Smp. 68.5° . u. s. f.

Sulfone.

Durch Oxydation der Sulfide $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}^{\text{II}}$, oder der Sulfoxyde $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}^{\text{IV}}\text{O}$ mit rauchender Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat erhält man die Sulfone $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_2$. Dieselben entstehen auch aus alkylsulfinsauren Salzen und Halogenalkylen, so z. B. das Diäthylsulfon:



Die Sulfone sind farb- und geruchlose, gut krystallisirende und unzersetzt flüchtige, neutrale Körper, die man der letztgenannten Bildungsweise gemäss auch als Ester der Sulfinensäuren betrachten kann. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie nicht reducirt.

Dimethylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$, auch aus Sulfodiessigsäure ($\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2$) $_2\text{SO}_2$ bei 200°. Smp. 109°; Sdp. 238°. Diäthylsulfon, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, krystallisirt aus Wasser und Alkohol in Tafeln. Smp. 70°; Sdp. 248°. Dipropylsulfon, Smp. 29°. Diisopropylsulfon, Smp. 36°. Dibutylsulfon, Smp. 43°. Diisobutylsulfon, Smp. 17°; Sdp. 265°. Diisoamylsulfon, Smp. 31°; Sdp. 295°.

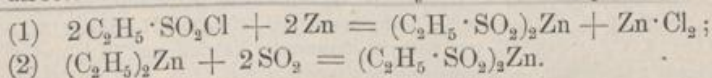
Durch Oxydation der Mercaptale (S. 364) mit Kaliumpermanganat kommt man zu den Disulfonen $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, während die Mercaptale Disulfone von der Formel $\text{R}_2\text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ liefern. Das Wasserstoffatom der CH-gruppe in den Disulfonen $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist in Folge der Zwischenstellung zwischen die beiden SO_2 -gruppen durch Halogene, wie auch durch Alkalimetalle vertretbar; an Stelle des Metallatoms lassen sich mit Hilfe der Alkyljodide leicht Alkyle einführen. Die Disulfone sind gut krystallisirende und gegen verseifende Agentien beständige Substanzen.

Aethylidendiäthylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus Aethylidenmercaptal. Smp. 75°. Im Vacuum destillirbar.

Acetondiäthylsulfon oder Sulfonal, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, durch Oxydation von Acetonäthylmercaptol (S. 365) mit Kaliumpermanganat, oder durch Methylierung des Aethylidendiäthylsulfons. Das Sulfonal krystallisirt in farb-, geruch- und geschmacklosen Blättchen, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leichter, und in Alkohol leicht auflösen; es schmilzt bei 126° und ist im Vacuum unzersetzt destillirbar. Die von Baumann entdeckte Substanz wird seit 1888 als Hypnoticum vielfach benutzt; eine ähnliche Wirkung besitzen auch andere Disulfone, wie Trional, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Tetronal, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. — Trisulfone gewinnt man durch Oxydation der Trithioaldehyde und des Trithioacetons (s. u.).

Sulfinensäuren.

Die Zinksalze dieser Säuren erhält man entweder durch Einwirkung von Zinkstaub auf die alkoholische Lösung der Sulfochloride (1) oder durch directe Addition von Schwefeldioxyd an Zinkalkyle (2):

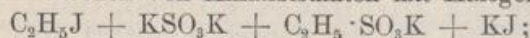


Die freien Säuren sind nur wenig beständig und gehen leicht unter Sauerstoffaufnahme in Sulfonsäuren (s. u.) über. Ihre Alkalisalze geben mit den Halogenalkylen Sulfone $\text{R} \cdot \text{S}^{\text{VI}}\text{O}_2 \cdot \text{R}_1$; diese letzteren besitzen indessen weder die Constitution, noch das Verhalten von wahren Sulfin-säureestern $\text{R} \cdot \text{S}^{\text{VI}}\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{R}_1$, die verseifbar und oxydirbar sein sollten (vgl. die aromatischen Sulfinensäuren). Demgemäss hat man auch für die freien Säuren die Auswahl zwischen den Formeln $\text{R} \cdot \text{S}^{\text{VI}}\text{O}_2 \cdot \text{H}$ und $\text{R} \cdot \text{S}^{\text{VI}}\text{O} \cdot \text{OH}$; doch scheint die erstere dieser Formeln dem Gesamtver-

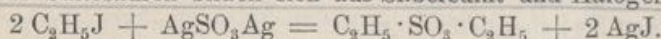
halten der Sulfinsäuren besser zu entsprechen. Methylsulfinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2\text{H}$, und Aethylsulfinsäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{H}$, sind syrupöse, in Wasser leicht lösliche Substanzen; einzelne Salze wurden krystallisiert erhalten.

Sulfonsäuren (Sulfosäuren).

Die Sulfosäuren $\text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ entstehen aus den Mercaptanen $\text{R} \cdot \text{SH}$ durch Oxydation mit Salpetersäure oder Permanganat; sulfosaure Salze erhält man beim Kochen von Alkalibisulfiten mit Halogenalkylen:



Ester der Sulfosäuren bilden sich aus Silbersulfid und Halogenalkylen:



Man muss annehmen, dass in den Sulfosäuren der Schwefel direct an Kohlenstoff gebunden ist; beim Verseifen der Ester durch wässrige Alkalien bleibt die an Schwefel gebundene Alkylgruppe mit diesem in Verbindung, und es resultiren sulfosaure Salze, wie $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OK}$ (die erst beim Verschmelzen mit festem Kalihydrat in Sulfid und Alkohol zerfallen). Behandelt man ein solches Salz mit PCl_5 , dann geht es in ein Sulfochlorid über: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$. Diese Sulfochloride werden durch nascirenden Wasserstoff wieder in Mercaptane $\text{R} \cdot \text{SH}$ übergeführt, in denen der Schwefel direct an Kohlenstoff gebunden ist; was man daher auch für die Sulfochloride, sulfosauren Salze und freien Sulfosäuren anzu nehmen hat. Deutlich unterschieden sind die Ester der Sulfosäuren, als Ester einer unsymmetrischen schwefligen Säure $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}_1$, von den leicht vollständig verseifbaren isomeren Estern der symmetrischen schwefligen Säure, $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}_1$, die man aus Thionylchlorid $\text{Cl} \cdot \text{SO} \cdot \text{Cl}$ und Alkoholen erhält.

Methylsulfonsäure (Methansulfosäure), $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Wurde synthetisch von Kolbe (1845) dargestellt: zunächst erhält man aus Schwefelkohlenstoff und feuchtem Chlor Trichlormethylsulfochlorid, $\text{CCl}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$, campherartige, sublimirbare Krystalle, Smp. 135° ; Sdp. 170° ; mit Wasser und Basen gibt dieses Chlorid Trichlormethylsulfonsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, kleine zerfliessliche Prismen, Smp. 130° ; durch Reduction mit Zink oder mit Zink und Schwefelsäure wird die Säure nur theilweise, vermittelst Natriumamalgam dagegen vollständig entchlort und man gelangt schliesslich zur Methylsulfonsäure. Dieselbe bildet einen farblosen, sich bei 130° zersetzenden Syrup; die Salze krystallisiren gut.

Aethylsulfonsäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Zerfliessliche Krystallmasse. Methylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$, Sdp. $197.5-200.5^\circ$. Aethylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Sdp. 213° . Aethylsulfochlorid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$, aus aethylsulfonsaurem Natrium und PCl_5 , bei 171° (uncorr.) siedende Flüssigkeit. — Normalpropylsulfonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Isopropylsulfonsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Methylendisulfonsäure (Methandisulfosäure), $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$. Wurde bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure aus zahlreichen Verbindungen der aliphatischen Reihe erhalten (z. B. aus Essigsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + 2 \text{SO}_3 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{CO}_2$). Die Säure krystallisiert in zerfliesslichen Krystallnadeln und ist gegen Agentien sehr beständig. Aus ihrer Lösung wird durch Chlorbaryum das Salz $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$ in schwerlöslichen rhombischen Blättchen gefällt (Vgl. B. 28, 2379.)

Aethylendisulfosäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$. Zerfliessliche Krystallmasse. Schmilzt (bei 100° getrocknet) wasserfrei bei 94° . Chlorid, $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, aus

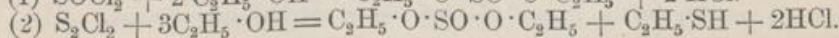
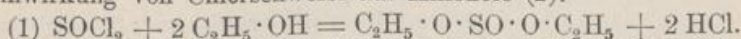
Aether Nadeln, Smp. 91°. Aethylidendisulfosäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$. Saure ölige Flüssigkeit. Das Barytsalz krystallisiert aus Wasser mit $3 \text{H}_2\text{O}$ (dasjenige der Aethylen-disulfosäure wasserfrei oder mit $2 \text{H}_2\text{O}$).

Sulfosäuren der Alkohole sind gleichfalls bekannt. Als Salze derartiger Säuren kann man die Alkalibisulfidadditionsproducte der Aldehyde und Acetone betrachten, wie z. B. das Oxyethylsulfosäure Natrium, $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na}) + \text{H}_2\text{O}$, aus Formaldehyd und Natriumbisulfid, in leicht löslichen Tafeln krystallisierend; Oxyäthylsulfosäures Natrium, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus Acetaldehyd und Natriumbisulfid, in Nadeln krystallisierend; u. s. f. —

Isaethionsäure (Oxyäthylsulfosäure), $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$, isomer auch mit der Aethylschwefelsäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (s. u.). Aus SO_3 und absolutem Alkohol entsteht das Carbylsulfat, $\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}$, das mit Wasser sofort Aethionsäure, $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, bildet; letztere zerfällt beim mehrstündigen Kochen mit Wasser in Isaethionsäure und freie Schwefelsäure. Isaethionsäure wird ferner gebildet durch Erhitzen von Aethylenchlorhydrin $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{Cl}$ mit Kaliumsulfid SO_3K_2 ; durch Oxydation von Monothioäthylenglycol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{SH})$ mit Salpetersäure; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Taurin $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$; u. s. f. Die zunächst in syrupöser Form erhaltene Isaethionsäure erstarrt beim Stehen über Schwefelsäure zu einer strahligen Krystallmasse. Die freie Säure, wie ihre Salze, können ohne Zersetzung mit Schwefelsäure gekocht werden. Kaliumsalz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{K}$, rhombische Säulen. Baryumsalz $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2\text{Ba}$, rhombische Krystalle. Isaethionsäure gibt mit 2PCl_5 zuerst das Chlorid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, und dieses mit Wasser die Chloraethylsulfosäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Schwefligsäureester.

Die Ester der symmetrischen schwefligen Säure entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid SOCl_2 auf Alkohole (1) und sind isomer mit den Sulfonsäureestern (S. 367); sie bilden sich auch durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohole (2).



Schwefligsäuremethylester (Methylsulfid), $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Bei 121.5° siedende Flüssigkeit. Schwefligsäureäthylester (Aethylsulfid), $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Bei 161° siedende, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit.

Schwefelsäureester.

In den neutralen Estern der Schwefelsäure $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ sind deren beide Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt; man erhält die Ester aus schwefelsaurem Silber SO_4Ag_2 und Halogenalkylen. Weniger glatt bilden sie sich beim Erhitzen der sauren Ester (z. B. $2 \text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{OH}) = \text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$), oder aus Chlorsulfonsäureestern und Alkoholen (z. B. $\text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)\text{Cl} + \text{CH}_3 \cdot \text{OH} = \text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 + \text{HCl}$). Es sind pfeffermünzartig riechende, in Wasser kaum lösliche und darin untersinkende Oele, die sich im luftverdünnten Raume ganz unzersetzt destillieren lassen. Dimethylester, $\text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$, siedet (unter gew. Druck) bei 188° . Diäthylester, $\text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdp. 208° ; Smp. -25° .

Die sauren Ester der Schwefelsäure oder Aetherschwefelsäuren bilden sich direct beim Vermischen der Alkohole mit conc. Schwefelsäure: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} + \text{SO}_2(\text{OH})_2 = \text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$.

Obwohl die Reaction unter starker Wärmeentwicklung stattfindet, ist sie keine vollständige, da das freiwerdende Wasser die Tendenz hat, die Aetherschwefelsäure wieder in Alkohol und Schwefelsäure zurück zu zerlegen. Die Schwefelsäure lässt sich indessen,

da die ätherschwefelsauren Kalk-, Baryt- oder Bleisalze in Wasser löslich sind, durch Neutralisation des Reaktionsgemisches mit den betreffenden Carbonaten leicht in unlösliche Form überführen. Die freien Aetherschwefelsäuren erhält man dann als syrupöse, mitunter krystallisirende Substanzen z. B. aus ihren Barytsalzen, durch Zersetzung derselben mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure, und Eindunsten des Filtrats im Exsiccator. — Die Aetherschwefelsäuren bilden sich auch durch directe Vereinigung der Olefine mit concentrirter Schwefelsäure.

Die gut krystallisirenden ätherschwefelsauren Salze, wie z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK}$, sind sehr reaktionsfähig und wurden namentlich früher häufig zur Einführung der CH_3 -, C_2H_5 -gruppe in andere Substanzen gebraucht; neuerdings benutzt man hierzu mehr die Halogenalkyle.

Methylschwefelsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$. Durch Erwärmen einer Mischung von 1 Th. Methylalkohol und 2 Th. conc. Schwefelsäure, Neutralisiren der verdünnten Mischung mit BaCO_3 u. s. w. In Wasser leicht lösliches Oel. $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_4\text{H} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, zerfliessliche Blättchen. $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_4)_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$, monocline, leicht verwitternde Tafeln.

Aethylschwefelsäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$. Zur Darstellung erwärmt man die Mischung gleicher Theile Alkohol und conc. Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade. Die freie Säure bildet einen in Wasser sehr leicht löslichen Syrup, der schon beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4\text{K}$, sehr leicht lösliche Tafeln. $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$, sehr leicht lösliche Blättchen. $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_2\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O}$, sehr leicht lösliche Schuppen. $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_2\text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{O}$, Tafeln.

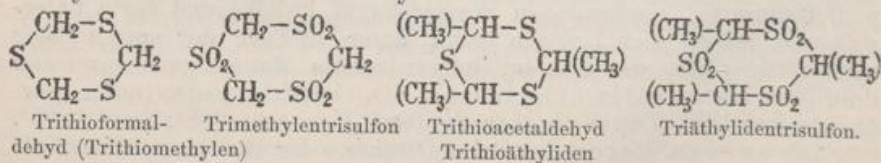
Amylschwefelsäure, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$. Zwei von den theoretisch möglichen Amylschwefelsäuren dienen zur Trennung der Bestandtheile des Gährungsamylalkohols.

Glycerinschwefelsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H})$ durch Auflösen von 1 Thl. Glycerin in 2 Thln. Schwefelsäure. Die freie Säure und ihre Salze sind sehr unbeständig. Glycerintrischwefelsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H})_3$, aus Glycerin und Chlorsulfonsäure $\text{SO}_2(\text{Cl})\text{OH}$ bei 0° , hygroskopische Krystalle. Wird durch Wasser zunächst in Glycerindischwefelsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H})_2$, übergeführt.

Auch von den höherwerthigen Alkoholen leiten sich derartige saure Schwefelsäureester ab, vom Mannit z. B. eine Di-, Tri-, Tetra- und Hexaschwefelsäure.

Thioaldehyde (geschwefelte Aldehyde).

Aldehyde vereinigen sich direct mit Schwefelwasserstoff, wenn man dieses Gas in ihre wässrige Lösung einleitet, zu Körpern wie $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{SH})$, die Schwefelwasserstoffreste enthalten und die Eigenschaften der Mercaptane zeigen. Unter dem Einfluss von concentrirter Salzsäure spalten diese Substanzen dann Wasser ab und gehen in Trithioaldehyde über, welche die dreifache Moleculargrösse der gewöhnlichen Thioaldehyde $\text{R} \cdot \text{CHS}$ besitzen. Durch Kaliumpermanganat werden diese Trithioaldehyde zu Trisulfonen oxydirt:



Die trimolecularen Thioaldehyde gehören somit in die Klasse der Alkyl- oder Alkylensulfide resp. Mercaptale; wie aus diesen Sulfiden bei der Oxydation die Sulfone resp. Disulfone, so entstehen aus den trisulfidartigen Thioaldehyden die Trisulfone. Die monomolecularen Thioaldehyde der Fettreihe sind nur in unzureichender Weise bekannt.

Während der Trithioformaldehyd nur in einer Modification auftritt, kennt man für die homologen trimolecularen Aldehyde je zwei isomere, neben einander entstehende Formen: eine niedriger schmelzende α -Modification (die sich vorzugsweise bildet, wenn H_2S auf den Aldehyd bei tieferer Temperatur und in Gegenwart von wenig Salzsäure einwirkt), und eine höher schmelzende, stabilere β -Modification (bei Gegenwart von viel Salzsäure am reichlichsten entstehend und auch aus der α -Modification mit Hilfe von Jod etc. durch Umlagerung erhältlich). Mit Rücksicht auf das durchaus übereinstimmende chemische Verhalten der beiden Modificationen erklärt man ihre Isomerie durch eine verschiedene räumliche Configuration. Denkt man sich z. B. den Sechsering C_3S_3 des Trithioacetaldehyds in einer Ebene liegend, dann befinden sich in der weniger beständigen α -Modification wahrscheinlich alle drei CH_3 -gruppen über dieser Ebene, und die drei H-atome unterhalb derselben; in der stabileren β -Modification sind die CH_3 -gruppen theils an die nach oben, theils an die nach unten gerichteten Valenzen der drei tetraedrischen Kohlenstoffatome gebunden und auch die drei H-atome vertheilen sich auf beide Seiten des Sechserings. Man nennt daher die α -Verbindung auch die Cis- oder maleinöide Form und die β -Verbindung die Trans- oder fumaröide Form. (B. 24, 1419 ff.)

Trithioformaldehyd, Trithiomethylen, $C_3H_6S_3$. Scheidet sich ab, wenn man eine Mischung von 1 Vol. 40procentiger Formaldehydlösung und 2—3 Vol. concentrirter Salzsäure mit H_2S sättigt, indem man zuletzt gelinde erwärmt. Krystallisirt aus Benzol in farb- und geruchlosen Nadeln. Smp. 216°. Auch in heissem Wasser schwer löslich. Die Moleculargewichtsbestimmung gibt $C_3H_6S_3$. Durch Oxydation des Trithiomethylens mit Kaliumpermanganat erhält man Trimethylentrisulfon, $C_3H_6S_3O_6$, das zwar nicht von den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen wird, wohl aber den Charakter einer schwachen Säure hat und sich daher in Natronlauge (oder in Soda) auflöst. — Der sog. Thiometaldehyd, $(CH_2S)_n$, Smp. 175—185°, ist ein unlösliches Pulver von anscheinend höherem Moleculargewicht.

Thioacetaldehyd, $\cdot CH_3 \cdot CHS$, bildet sich beim Kochen von rhodanwasserstoffsaurem Thialdin mit Wasser als flüchtiges, höchst penetrant riechendes Oel. — α -Trithioacetaldehyd, $C_6H_{12}S_3$, farb- und geruchlose Prismen, vom Smp. 101°; Sdp. 246—247°. β -Trithioacetaldehyd, weisse geruchlose Nadeln, Smp. 125—126°; Sdp. 245—248°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern beide Trithioaldehyde ein und dasselbe Triäthylidentrisulfon, $C_6H_{12}S_3O_6$, farblose Nadeln, die oberhalb 300° sublimiren, vgl. B. 27, 1669.

Hexamethyltrimethylentrisulfon, $C_3S_3O_6(CH_3)_6$, bildet feine Nadeln, die bei 302° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Dieser Körper entsteht durch Methylierung (Schütteln mit Natronlauge und Jodmethyl) sowohl aus Trimethylentrisulfon, sowie aus Triäthylidentrisulfon, und ist identisch mit dem Trisulfon des Trithioacetons (s. u.).

In nahem Zusammenhang mit den Trithioacetaldehyden steht das Thialdin, $C_6H_{12}NS_3$, aus einer wässrigen Lösung von Aldehydammoniak mit Schwefelwasserstoff; es enthält wahrscheinlich an Stelle eines S-atoms des obigen Sechserings eine NH-gruppe, bildet grosse farblose Krystalle, Smp. 43°, und verhält sich wie eine einsäurige Iminbase. Methylthialdin, $C_6H_{12}(CH_3)NS_3$, Smp. 79°, erscheint dagegen als eine tertiäre Base, die sich mit Jodmethyl direct zu einem Ammoniumjodid verbindet.

Thiovaleraldehyd, $C_4H_8 \cdot CHS$, aus Valeraldehyd und Schwefelwasserstoff; weisse, widerwärtig riechende Krystalle, Smp. 69°. Im luftverdünnten Raume flüchtig. Eine Uebersicht über die bekannten Trithioaldehyde s. B. 29, 159.

Thioacetone.

Auch bei Einwirkung des H_2S auf eine salzsaure Lösung von Aceton bekommt man schliesslich Trithioaceton, $C_6H_{12}S_3$, sehr schön krystallisirend, Smp. 24°; Sdp. 130° bei 13 mm. Durch seine Oxydation mit Permanganat entsteht ein Trisulfon, $C_6H_{12}S_3O_6$, Smp. 302°. — Dithioaceton, dimoleculares Aceton, $C_6H_{12}S_2$, aus Aceton und Phosphortrisulfid, gelbliches Oel, Sdp. 183—185°. Gibt ein Disulfon, $C_6H_{12}S_2O_4$. — Thioaceton, C_3H_6S , scheint zunächst aus H_2S und Aceton zu entstehen, konnte jedoch seines unerträglichen Geruches halber nicht näher untersucht werden.

Thiosäuren.

Es gibt 1. schwefelhaltige Säuren, deren Carboxylgruppe CO_2H noch vollkommen intact ist, wie Thioglycolsäure, $\text{CH}_2(\text{SH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$; Sulfoessigsäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CO}_2\text{H}$; u. s. w. — 2. kennt man schwefelhaltige Säuren, in deren Carboxylgruppe der Schwefel an Stelle des Sauerstoffes getreten ist, wie die Thiacetsäure $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{SH}$; hierher gehört vor allen auch der Schwefelkohlenstoff CS_2 , die Trithiokohlensäure, $\text{CS}(\text{SH})_2$ u. s. w. — Den oben abgehandelten Schwefelverbindungen, den Mercaptanen, Sulfiden und Sulfonsäuren, stehen die Säuren der erstgenannten Kategorie am nächsten.

1. **Mercaptansäuren**, $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{SH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ und **Sulfonsäuren** $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Thioglycolsäure, $\text{CH}_2(\text{SH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Durch Eintragen von Monochloressigsäure, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ in eine concentrirte Lösung von 2 Mol. KSH. Eindunsten und Ausfällen des KCl mit Alkohol, worin sich das thioglycolsäure Kali löst. Die Thioglycolsäure bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Oel, das sich beim Erwärmen zersetzt. Mit Eisenchlorid färbt sie sich indigoblau. Sie zeigt das Verhalten einer zweibasischen Säure, und bildet als solche saure und neutrale Salze z. B. $\text{CH}_2(\text{SH})\cdot\text{CO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, kleine Nadeln, aus Alkohol auch wasserfrei krystallisirend; $\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, aus dem Kaliumsalz mit NH_3 und BaCl_2 , oder aus der freien Säure mit Barytwasser, in Wasser kaum löslicher, charakteristischer Niederschlag. — Das der „Mercaptanessigsäure“ entsprechende Disulfid, wie auch das Sulfid und Sulfon, sind gleichfalls bekannt.

Dithiodiglycolsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus thioglycolsäurem Kali durch den Sauerstoff der Luft, oder durch Jod. Krystallinisch. Smp. 100° .

Thiodiglycolsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus monochloressigsäurem Natrium und Na_2S in conc. Lösungen, Eindampfen der mit SO_4H_2 versetzten Mischung im Vacuum und Extrahiren mit Aether. (s. B. 27, 3059.) Grosse Tafeln. Smp. 129° . Gibt gut krystallisirende Salze. Durch Erwärmen mit Acetylchlorid, oder durch Destillation, gibt die Säure ihr Anhydrid, $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, nadelförmige Krystalle; Smp. 102° ; Sdp. 158° (10 mm).

Sulfodiessigsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Bei der Oxydation von Thiodiglycolsäure mit MnO_4K . Leicht lösliche rhombische Tafeln. Smp. 182° .

Von der α -Chlorpropionsäure gelangt man bei Einwirkung von Kaliumsulfhydrat zu Verbindungen, die mit den vorstehenden homolog sind:

α -Thiomilchsäure, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{SH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, unangenehm riechendes, leicht lösliches Oel; im Vacuum destillirbar. Zweibasische Säure. α -Dithiodimilchsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$; in Wasser schwer lösliche Nadeln; Smp. 141 – 142° . Thiodimilchsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{S}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$; tritt in 2 stereoisomeren Formen auf; Smp. 125° , resp. 109° (B. 29, 1132). α -Sulfodipropionsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus der vorigen mit MnO_4K ; vierseitige Tafeln; Smp. 155 – 156° .

Sulfoessigsäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Durch Oxydation der Thioglycolsäure (ebenso der Isäthionsäure) oder direct aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfid SO_3K_2 ; ferner durch Einwirkung von SO_3 oder SO_3ClH auf Essigsäure (z. B. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{SO}_3 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CO}_2\text{H}$.) Krystallisirt mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in zerfliesslichen Krystallen; Smp. ca. 75° .

Starke zweibasische Säure: $C_2H_2SO_5K_2 + H_2O$, kurze Prismen; $C_2H_2SO_5Ba + H_2O$, schwer lösliche Blättchen. — Auch höhere Sulfofettsäuren sind bekannt, wie Sulfopropionsäure, $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CO_2H$, Sulfobuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CO_2H$ u. s. w.

Ferner gibt es Sulfoderivate der zweibasischen Säuren: Sulfobernsteinsäure, $CO_2H \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, sowohl aus Bernsteinsäure und SO_3 , wie nach anderen Methoden darstellbar; zerfliessliche Krystallmasse; starke dreibasische Säure.

2. Thiosäuren $R \cdot COSH$ und $R \cdot CS_2H$.

Einige der einfachsten Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs, namentlich Schwefelkohlenstoff CS_2 , Kohlenoxysulfid COS und Kohlen-sulfochlorid $CSCl_2$ finden eingehendere Besprechung schon in der „Anorganischen Chemie.“ Fasst man CS_2 und COS als Anhydride auf, so leiten sich von diesen beiden Anhydriden durch Aufnahme von H_2O oder H_2S die folgenden (theilweise nur in Form von Salzen und Estern bekannten) Hydrate ab:

Thiocarbonsäuren (mit $S:C:$):		Carbonsäuren (mit $O:C:$):	
Trithiocarbonsäure	$CS(SH)_2$	Carbonyldithiosäure	$CO(SH)_2$
(od. Trithiokohlensäure)		(od. Dithiokohlensäure)	
Dithiocarbonsäure	$CS(SH)(OH)$	Carbonylmonothiosäure	$CO(SH)(OH)$
(Monoalkylester: Xanthogensäuren)		(unsymm. Thiokohlensäure)	
Monothiocarbonsäure	$CS(OH)_2$	Kohlensäurehydrat	$CO(OH)_2$
(symm. Thiokohlensäure)			

Schwefelkohlenstoff, CS_2 . Wird in grossem Maassstabe durch Vereinigung von Schwefeldampf mit rothglühenden Kohlen dargestellt. Bildet in reinem Zustande eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehm ätherischem Geruch. Sdp. 46° . $D_0 = 1.2905$. Smp. -110° . Mit Alkohol und Aether mischbar. In 500 Thl. Wasser löslich. Giftig und von antiseptischer Wirkung. Wird als Lösungs- oder Extractions-mittel für J, S, P, fette und ätherische Oele, Harze und Fette benutzt. Nachweis: CS_2 -haltige Gase scheiden aus ätherischer Triäthylphosphin-lösung rothe Krystalle ab. Mit alkohol. NH_3 entsteht Rhodanammonium.

Kohlenoxysulfid, COS . Entwickelt sich beim vorsichtigen Erwärmen von Rhodankalium mit verdünnter Schwefelsäure (5 Thl. auf 4 Thl. Wasser): $CN \cdot SH + H_2O = COS + NH_3$. Durch Erhitzen von Senfölen $CS:NR$ mit Säuren oder Anhydriden (B. 25, 459; 26, 2848.). Auch aus CO und Schwefeldampf bei Gluthitze. Farbloses, schwach riechendes Gas, leicht entzündlich und mit Sauerstoff explosiv. Bei 0° durch 12 Atm. condensirbar. In 1 Vol. Wasser löslich.

Kohlensulfochlorid, (Thiocarbonylchlorid, Thiophosgengas), $CSCl_2$. Am bequemsten aus Perchlormethylmercaptan $CCl_3 \cdot SCl$, durch Reduction mit Zinnchlorür. Rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Sdp. 73° . $D_{15} = 1.5085$. Durch Kochen mit Wasser wird es nur langsam zerlegt. Im Sonnenlicht polymerisirt es sich zu $Cl \cdot CS \cdot S \cdot CCl_3$, Smp. 116° (B. 21, 2539). —

Trithiokohlensäure (Trithiocarbonsäure), $CS_3H_2 = CS(SH)_2$. Schwefelkohlenstoff löst sich bei $25-30^\circ$ leicht in Schwefelnatrium, Schwefelkalium u. s. w. auf. Durch Hinzufügen von Alkohol und Aether

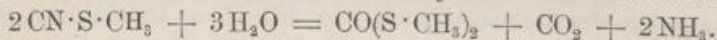
fallen die neu entstandenen Salze, wie CS_2Na_2 , CS_2K_2 u. s. w. als ölige oder zerfliessliche Massen aus. Aus der Lösung dieser Salze scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die freie Trithiokohlensäure, als schweres, rothbraunes, unbeständiges Oel aus Dimethylester, $\text{CS}(\text{S}\cdot\text{CH}_3)_2$, gelbes Oel; Sdp. 205° . Diäthylester, $\text{CS}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdp. 240° .

Dithiocarbonsäure, $\text{CS}(\text{SH})(\text{OH})$. Die Salze der Dithiocarbonsäuremonoalkylester wie $\text{CS}(\text{SH})(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$, kennt man unter der Bezeichnung **Salze der unbeständigen Xanthogensäuren** (Zeise; von der Fähigkeit, aus Kupfersalzen gelbe Niederschläge zu fällen, abgeleitet).

Methylxanthogensaures Kali, $\text{CS}(\text{SK})(\text{O}\cdot\text{CH}_3)$, aus CS_2 und methylalkoholischem Kali. **Aethylxanthogensäure**, $\text{CS}(\text{SH})(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$. Aus CS_2 und alkoholischem Kali erhält man beim Vermischen einen Krystallbrei von äthylxanthogensaurem Kalium, $\text{CS}(\text{SK})(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$, gewöhnlich schlechthin **Kaliumxanthogenat** genannt; glänzende Nadeln oder Blättchen, die sich in Wasser leicht, in Alkohol dagegen kaum auflösen. Durch Umtausch gibt seine Lösung mit derjenigen der Schwermetalle die betreffenden Salze. Methylester, $\text{CS}(\text{S}\cdot\text{CH}_3)(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$, Sdp. 184° . Aethylester, $\text{CS}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$, Sdp. 200° .

Monothiocarbonsäure, $\text{CS}(\text{OH})_2$. Der Aethylester, $\text{CS}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Kaliumalkoholat auf CSCl_2 ; ätherisch riechendes, in Wasser unlösliches Oel. Sdp. $161-162^\circ$.

Carbonyldithiosäure, $\text{CO}(\text{SH})_2$. Die Ester dieser Säure entstehen aus COCl_2 , oder Diphenylcarbonat $\text{CO}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und Natriummercaptiden, wie $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{Na}$; durch Erwärmen von Alkyrhodaniden mit conc. SO_4H_2 :



Es sind in Wasser unlösliche, lauchartig riechende Flüssigkeiten, die mit alk. NH_3 in Harnstoff und Mercaptane zerfallen. Dimethylester, $\text{CO}(\text{S}\cdot\text{CH}_3)_2$, Sdp. 169° . Diäthylester, $\text{CO}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdp. 197° .

Carbonylmonothiosäure, $\text{CO}(\text{SH})(\text{OH})$. Das Aetherkaliumsalz $\text{CO}(\text{SK})(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$ entsteht u. a. beim Einleiten von COS (zu dessen Reinigung und Nachweis es daher auch benutzt wird) in gut gekühltes alkoholisches Kali, $\text{KO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, und bildet nach dem Umkrystallisiren aus mässig erwärmtem Alkohol glänzende Blättchen; mit verdünnten Mineralsäuren entwickelt es wiederum COS . Das äthylthiokohlensaure Kali gibt mit Jodäthyl den flüssigen Ester $\text{CO}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$, Sdp. 156° .

Thiosäuren $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$.

Hierher gehört namentlich die **Thiacetsäure** (Thioessigsäure) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$. Dieselbe wird entweder durch Erhitzen von Eisessig mit P_2S_5 , oder aus Acetylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$, und KSH gewonnen; farblose schon bei 93° siedende Flüssigkeit von unangenehm stechendem Geruch. $D_{10} = 1.074$. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. Einbasische Säure. Der Methylester siedet bei 96° ; Aethylester bei 116° . Ueber Verwendung der Thioessigsäure als Reagenz statt H_2S vgl. B. 27, 3437; 28, 1204; R. 616.

Thiacetsäureanhydrid (Acetylsulfid), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Aus Essigsäureanhydrid und P_2S_5 , oder aus Acetylchlorid und K_2S . Bei 121° siedende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich. Acetyldisulfid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Durch Einwirkung von J_2 auf 2 Mol. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{SNa}$, sowie bei der Electrolyse der Thiacetsäure. Thiosäuren mit der Gruppe $\cdot \text{CS} \cdot \text{OH}$ sind bisher nicht bekannt.

Stickstoffhaltige Schwefelverbindungen.

Thiocyansäure, Thiocyanate und Isothiocyanate.

Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoff, $\text{CN} \cdot \text{SH}$ oder $\text{CS} : \text{NH}$. Cyanmetalle nehmen sowohl beim Schmelzen, wie auch in wässriger Lösung, ein Schwefelatom auf unter Bildung von Rhodaniden: $\text{CN} \cdot \text{K} + \text{S} = \text{CN} \cdot \text{SK}$ (während Sauerstoffanlagerung an die Cyanmetalle die abweichend constituirten Isocyanate, z. B. $\text{CO} : \text{NK}$, liefert).

Durch Versetzen von Rhodankalium mit conc. Salzsäure oder starker Schwefelsäure in der Kälte und Destillation im Vacuum unter starker Abkühlung lässt sich eine 30procentige Rhodanwasserstoffsäure gewinnen. Leitet man stets im Vacuum arbeitend den feuchten Dampf der Säure über CaCl_2 , das man auf 40° erwärmt, so kann man in einer stark abgekühlten Vorlage die wasserfreie Säure als schwach gelbliche Flüssigkeit von sehr scharfem Geruch condensiren, die sich nach Entfernung der Kältemischung — ganz wie die Cyansäure — unter starker Erhitzung zu einem gelben, festen, amorphen Körper polymerisirt. (B. 20, R. 317). Die freie Säure zersetzt sich leicht in CNH und $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3\text{H}_2$ (Perthiocyansäure).

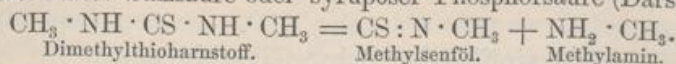
Rhodankalium (Sulfocyanalkalium), $\text{CN} \cdot \text{SK}$. Durch Zusammenschmelzen von Ferrocyanalkalium, Pottasche und Schwefel, oder von CNK und S ; krystallisirt aus Alkohol in zerfliesslichen Säulen oder Nadeln. — Rhodanammonium (Sulfocyanammonium), $\text{CN} \cdot \text{S}(\text{NH}_4)$. Aus Blausäure und gelbem Schwefelammonium, oder durch Erwärmen von CS_2 mit alkoholischem Ammoniak: $\text{CS}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{CN} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$; zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Blättchen oder Tafeln, die bei 159° schmelzen und durch längeres Erwärmen auf wenig höhere Temperatur in den isomeren Thioharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ (s. u.), übergehen. — Rhodanquecksilber, $(\text{CNS})_2\text{Hg}$, aus Lösungen von CNSK und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ als weisser Niederschlag, der getrocknet beim Erhitzen stark anschwillt (sog. Pharaoschlange). — Rhodansilber, $\text{CN} \cdot \text{SAg}$, weisser Niederschlag, zum Titriren des Silbers brauchbar (als Indicator dient schwefelsaures Eisenoxyd mit schliesslicher Rothfärbung); gibt mit CNJ das stechendriechende, bei 65° schmelzende Cyansulfid, $(\text{CN})_2\text{S}$, rhombische Blättchen. — Rhodaneisen, $(\text{CNS})_3\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$, schwarze Würfel, in Wasser mit intensiv blutrother Farbe löslich (Reaction auf Eisen).

Von der Thiocyansäure leiten sich, ganz wie von der Cyansäure, zwei isomere Gruppen von Estern ab:

1. **Thiocyansäureester**, $\text{CN} \cdot \text{S} \cdot \text{R}$, in Wasser unlösliche, lauchartig riechende Flüssigkeiten, entstehen durch Einwirkung von CNCl auf Mercaptide $\text{M} \cdot \text{S} \cdot \text{R}$, oder durch Destillation concentrirter Lösungen von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, oder endlich aus CNSK und Halogenalkylen. Nascirender Wasserstoff spaltet sie (im Unterschied von den Senfölen) in Mercaptane und Blausäure; Verseifung mit alkoholischem Kali gibt Rhodankalium.

Rhodanmethyl, $\text{CN} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$; Sdp. 133° . Rhodanäthyl, $\text{CN} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Sdp. 142° . Rhodanallyl, $\text{CN} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$. Sdp. 161° . Verwandelt sich in der Kälte langsam, beim Kochen rasch in das damit isomere Allylsenfö; auch Rhodanmethyl und Rhodanäthyl geben durch intramoleculare Umlagerung beim Erhitzen die isomeren:

2. Isothiocyansäureester, $\text{CS} : \text{N} \cdot \text{R}$, nach dem natürlich vorkommenden Allylsenföl insgesamt auch „Senföle“ genannt; in Wasser kaum lösliche, stechend riechende und zu Thränen reizende Körper. Diese Senföle lassen sich aus den Isocyansäureestern durch P_2S_5 gewinnen; ferner aus den dialkylierten Thioharnstoffen (s. u.) durch Destillation mit concentrirter Salzsäure oder syrupöser Phosphorsäure (Darstellung):



Aus CS_2 und primären Aminen, wie z. B. $2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, erhält man durch directe Vereinigung Aminalsalze alkylirter Dithiocarbaminsäuren, wie $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3)$; diese geben in wässriger Lösung mit HgCl_2 , AgNO_3 etc. Metallsalze von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SM}$, welche beim Aufkochen der Mischung unter Senfölbildung zerfallen: $2 \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SM} = 2 \text{CS} : \text{N} \cdot \text{CH}_3 + \text{M}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$.

Nascirender Wasserstoff spaltet die Senföle in Thioformaldehyd und H_2NR . Verseifung ergibt primäre Amine neben H_2S und CO_2 .

Methylsenföl, $\text{CS} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$; Krystalle; Smp. 34° ; Sdp. 119° . Aethylsenföl, $\text{CS} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; flüssig; Sdp. 134° . Allylsenföl, (gewöhnliches Senföl), $\text{CS} : \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$. Durch Destillation des schwarzen Senfsamens (von *Sinapis niger*) mit Wasser, wobei eine Zerlegung von myronsaurem Kali (Glucosid) stattfindet. Synthetisch nach den obigen Methoden sowie durch Destillation von Rhodankalium oder Rhodansilber mit Allyljodid oder Allylbromid, wobei sich das zuerst entstandene Rhodanide in das beständigere Senföl umlagert (s. o.). Senföl bildet eine in Wasser kaum lösliche, stechend riechende und auf der Haut Blasen ziehende Flüssigkeit. Sdp. 151° . $D_{10} = 1,017$.

Thiamine.

Hierhergehörige Substanzen wurden durch Einwirkung von SCl_2 , S_2Cl_2 und SOCl_2 auf secundäre Amine dargestellt (B. 28, 165; 576; 1016).

Tetraäthylthiodiamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{S} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Fast farblose Flüssigkeit vom Sdp. 85° (15 mm), die durch Säuren rasch zersetzt wird. Tetraäthylthiodithiodiamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{S}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Sdp. 137° (29 mm). Tetraäthylthionylidiamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{SO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Sdp. 118° .

Thioamide (Thiamide).

Den Säureamiden $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ entsprechen Thiamide $\text{R} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, beispielsweise dem Acetamid $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$: Thiacetamid $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$. Die Thiamide entstehen durch Anlagerung von H_2S an Nitrile: $\text{CH}_3 \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$; $\text{CN} \cdot \text{CN} + 2 \text{H}_2\text{S} = \text{CS}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)$; aus den Säureamiden, indem man O vermittelt P_2S_5 durch S ersetzt; ferner aus den Amid- und Imidechloriden, sowie den Amidinen mit H_2S . Es sind vorzugsweise Thiamide der aromatischen Reihe dargestellt worden.

In der Wärme verlieren die Thiamide H_2S unter Rückbildung von Nitrilen; Alkalien führen leicht in die zugehörige Carbonsäure über.

Den Imidoäthern entsprechen die Imidothioäther, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{S} \cdot \text{CH}_3)$; dieselben leiten sich von hypothet. Stammkörpern $\text{R} \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{SH})$ ab, pseudomer mit den Thiamiden, aber für sich nicht bekannt.

Thioacetamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$. Aus $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ und H_2S . In Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. Smp. 108° .

Flaveanwasserstoff, $\text{CN} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$. Aus $\text{CN} \cdot \text{CN}$ und wenig H_2S . Gelbe, unbeständige Krystalle. Rubeanwasserstoff, $\text{CS}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)$. Aus $\text{CN} \cdot \text{CN}$ beim Einleiten in alkoholisches NaSH . Kleine gelbrothe Krystalle.

Den Carbaminsäurederivaten entsprechen diejenigen von Thiocarbaminsäuren:

Carbaminthiosäure $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$; Thiocarbaminsäure $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$; Dithiocarbaminsäure $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$.

1. Die Ester der Carbaminthiosäure, auch Thiourethane genannt, sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Substanzen. Methylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, grosse monocline Prismen. Smp. $95-98^\circ$. Aethylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Tafeln, Smp. $102^\circ(108^\circ)$. Das Ammoniumsalz, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_4$, erhält man durch Einleiten von COS in alkoholisches Ammoniak, in unbeständigen Krystallen.

2. Die Ester der Thiocarbaminsäure, oder Xanthogenamide, mit den vorigen isomer, entstehen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Xanthogensäureester, als krystallinische, wie ihre Isomeren in der Wärme unbeständige Körper. Methylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$; Smp. 43° . Aethylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; Smp. 38° . Senföle vereinigen sich mit Alkoholen zu alkylirten Thiocarbaminestern.

3. Dithiocarbaminsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$. Das Ammoniumsalz $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_4$ entsteht aus alkoholischem Ammoniak und CS_2 . Aus diesem Salz wird durch verdünnte Säuren bei 0° die freie Dithiocarbaminsäure in farblosen Nadeln ausgefällt; dieselben zerfallen leicht in CNSH und H_2S . Krystallisirte Ester der Dithiocarbaminsäure (Dithiourethane) entstehen beim Einleiten von H_2S in Rhodanide. — Mit primären Aminen vereinigt sich CS_2 zu den Aminalsalzen alkylirter Dithiocarbaminsäuren, z. B. entsteht so $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$ ($\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$); beim Erhitzen geben dieselben unter H_2S -austritt dialkylierte Thioharnstoffe; Darstellung von Senfölen s. S. 376.

Thioharnstoff (Sulfoharnstoff), verhält sich in seinen Umsetzungen bald wie „Carbamid“ $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, bald wie „Pseudothioharnstoff“ $\text{HN} : \text{C}(\text{SH})(\text{NH}_2)$ (Reynolds 1869). Dieser Körper lässt sich nach denselben Methoden darstellen, wie der gewöhnliche Harnstoff. Rhodanammonium wird bis zum Auftreten gelben Schaumes und lebhafter Gasentwicklung geschmolzen, das unveränderte Ammoniumsalz mit Alkohol ausgezogen und der Thioharnstoff aus Wasser umkrystallisirt. Er bildet rhombische Prismen. Smp. 172° . Der geschmolzene und wiedererstartete Thioharnstoff schmilzt bei 149° . In Wasser mässig, in Alkohol fast gar nicht löslich. Längeres Erhitzen auf $160-170^\circ$ verwandelt in Rhodanammonium zurück. Bei der Verseifung entstehen CO_2 , H_2S und NH_3 . Quecksilber- oder Bleioxyd geben mit der kalten wässrigen Lösung des Thioharnstoffs Cyanamid $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CN} + \text{SH}_2$.

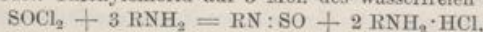
Der Thioharnstoff vereinigt sich sowohl mit Säuren, als mit Basen oder Salzen, analog dem gewöhnlichen Harnstoff. Auch alkylirte Thioharnstoffe (s. o.) sind bekannt: man erhält sie durch Vereinigung von Ammoniak oder Aminen mit Senfölen, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CS} + \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$. Aethyl-, Smp. 113° ; symm. Diäthyl-, Smp. 77° ; Triäthyl-, Smp. 26° ; Tetraäthyl-, flüss. Sdp. 216° ; Methyläthyl-, Smp. 54° . Allyl- (Thiosinamin), aus Allylsenfölen und NH_3 , Smp. 74° . Anlagerung von Halogenalkylen an Thioharnstoff führt dagegen zu Salzen alkylirter Pseudoharnstoffe, stark basischer Substanzen, in denen Alkyl an Schwefel gebunden ist z. B. $\text{HN} : \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$, geht beim Kochen mit Ammoniak in Guanidin und Aethylmercaptan über.

Sog. Thiohydantoïn, $\overline{\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}}$, entsteht aus Thioharnstoff und Chloressigsäure, weicht jedoch in Bezug auf Constitution und Verhalten von dem gewöhnlichen Hydantoïn (S. 331) völlig ab und erscheint als Derivat des Pseudothioharnstoffs.

Amidosulfonsäuren.

Taurin, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (Gmelin). Das Taurin (Amidoäthylsulfosäure) gehört zu den Spaltungsproducten des Eiweisses im Thierkörper und findet sich in der Galle des Ochsen und anderer Thiere, wie auch in den Nieren etc. Synthetisch lässt es sich u. a. aus Chloräthylsulfosäure $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ und Ammoniak gewinnen. Grosse Prismen, in heissem Wasser leicht löslich; in absolutem Alkohol unlöslich. Beim Erwärmen über 240° erleidet es Zersetzung. Von neutraler Reaction, erscheint es seiner Constitution gemäss sowohl als Base, wie als Säure, vermag jedoch nur mit Metalloxyden Salze zu bilden, wie z. B. $\text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3\text{Na}$, zerfliessliche Krystallmasse: $(\text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3)_2\text{Ca}$, leicht lösliche feine Nadeln; $\text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3\text{Ag}$, in Wasser mässig lösliche Tafeln. Aus seiner Lösung in Säuren scheidet sich das Taurin unverändert wieder aus; nur salpetrige Säure führt es in Isoäthionsäure über. Von Alkalien wird es erst beim Schmelzen angegriffen.

Alkylierte Thionylamine, $\text{RN}:\text{SO}$ (Michaëlis). Diese Körper entstehen durch Einwirkung von 1 Mol. Thionylchlorid auf 3 Mol. des wasserfreien Amins:



und bilden stechend riechende, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeiten.

Thionylmethylamin, $\text{CH}_3\text{N}:\text{SO}$, Sdp. 58° . — Thionyläthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}:\text{SO}$, Sdp. 73° . — Thionylpropylamin, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{N}:\text{SO}$, Sdp. 104° .

Alkylierte Sulfaminsäuren, $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$.

Aethylsulfaminsäure, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HN}\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Man kocht das Product aus SO_3 und Aethylamin mit Barytwasser und leitet CO_2 ein; in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Calciumsalz (+ $2\text{H}_2\text{O}$), glänzende Prismen, ziemlich löslich. Baryumsalz (+ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Schuppen.

Diäthylsulfaminsäure, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Aus Diäthylamin wie die Aethylsulfaminsäure. Baryumsalz (+ $2\text{H}_2\text{O}$), in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Das bei ca. 208° siedende Chlorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$, aus Diäthylaminchlorhydrat und SO_2Cl_2 , ist ein in Wasser unlösliches, schweres Oel.

Aus freien Aminen und SO_2Cl_2 , erhält man Sulfamide, wie z. B. Tetramethylsulfamid, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, leicht sublimirbare Krystalle; Smp. 73° . — Dimethylsulfamid, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ aus Aether sechseckige Prismen; Smp. 96.5° .

Diazosulfosäuren.

Diazomethandisulfonsaures Kali, $\text{N}_2:\text{C}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$, erhält man aus dem Einwirkungsproduct von Cyankalium auf Kaliumbisulfid, $\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{K})_2$, durch salpetrige Säure (B. 28, 2377; 29, 2161). Es verhält sich dem Diazomethan völlig analog, und gibt daher z. B. mit Jod: $\text{J}_2\text{C}(\text{SO}_3\text{K})_2$; aus diesem Salz bekommt man bei der Reduction Methandisulfosäure etc.

Ueber Hydrazisulfosäuren aus Diazoverbindungen s. B. 28, 1847.

Beim Erwärmen von Hydrazinen (s. o.) mit Kaliumpyrosulfat $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ bilden sich die Kaliumsalze von Hydrazinsulfonsäuren, z. B. äthylhydrazinsulfonsaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$, feine Nadeln, die sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether fast gar nicht lösen, und beim Kochen mit Säuren wieder in Aethylhydrazin und Schwefelsäure zerfallen. Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd, das man in die concentrirte Lösung einträgt, führen dieses Salz schon in der Kälte in diazoäthansulfonsaures Kalium $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ über, das aus seiner wässrigen Lösung

durch Alkohol in feinen Blättchen oder Nadeln ausgefällt wird, die beim Erhitzen heftig verpuffen und beim Kochen mit Säuren Stickstoff entwickeln. Dieses Salz gehört zu der Classe der für die aromatischen Verbindungen besonders wichtigen Diazokörper (s. d.), in denen die zweiwerthige Gruppe $\cdot N:N \cdot$ mit der einen disponiblen Valenz direct an Kohlenstoff, mit der anderen an ein Atom eines anderen Elements gebunden ist.

Selen und Tellurverbindungen.

Diese Substanzen zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den analog zusammengesetzten Schwefelverbindungen.

Aethylselenhydrat, $C_2H_5 \cdot SeH$, ist eine mercaptanähnliche salzbildende, höchst widrig riechende und flüchtige Flüssigkeit. Aethylselenid, $C_2H_5 \cdot Se \cdot C_2H_5$, Sdp. 108° ; vereinigt sich direct mit den Halogenen zu Verbindungen, wie $(C_2H_5)_2SeBr_2$. Aethylselenoxyd, $(C_2H_5)_2SeO$, ist eine Base. Mit Halogenalkylen gibt es die den Sulfinverbindungen analogen Seleninverbindungen z. B. $(C_2H_5)_2SeJ$.

Aethyltellurid, $C_2H_5 \cdot Te \cdot C_2H_5$, siedet bei 137.5° und vereinigt sich ebenfalls mit Halogenen und Halogenalkylen zu Substanzen wie $(C_2H_5)_2TeBr_2$, $(C_2H_5)_2TeJ$. Das Aethyltelluroxyd, $(C_2H_5)_2TeO$, ist eine starke Base.

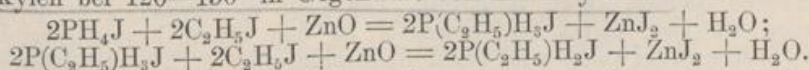
Phosphorhaltige Verbindungen.

Vom gasförmigen Phosphorwasserstoff PH_3 leiten sich bei theilweisem oder vollständigem Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkyle die primären, secundären und tertiären **Phosphine** in genau derselben Weise ab, wie die Amine (S. 303) vom Ammoniak; desgleichen kennt man vom Phosphoniumjodid PH_4J etc. derivirende Phosphoniumverbindungen, den Ammoniumverbindungen völlig analog.

$PH_2(CH_3)$ Methylphosphin (primär)	$PH(CH_3)_2$ Dimethylphosphin (secundär)	$P(CH_3)_3$ Trimethylphosphin (tertiär)	$P(CH_3)_4J$ Tetramethylphosphoniumjodid
--	--	---	---

Die Phosphine, deren Auftreten zuerst von Thénard (1845) bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Phosphorcalcium beobachtet wurde und deren genauere Kenntniss man namentlich den eingehenden Untersuchungen von A. W. Hofmann verdankt — sind farblose flüchtige Substanzen von penetrantem, betäubendem Geruch, in Wasser kaum löslich, und oxydiren sich, im Gegensatz zu den Aminen, an der Luft mit einer Energie, die sich bis zur Selbstentzündung steigern kann; man hat sie daher unter Ausschluss der Luft darzustellen. Während die basischen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs nur äusserst gering sind, treten dieselben in den primären Phosphinen deutlicher zu Tage; die dreifach alkylirten oder tertiären Phosphine besitzen schon einen ausgeprägt basischen Charakter, obwohl ihre Salze nicht sehr beständig sind; die Phosphoniumbasen wetteifern in dieser Beziehung mit Alkalien.

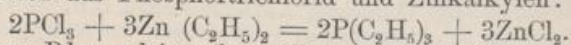
Die Jodhydrate primärer und secundärer Phosphine entstehen neben einander durch Wechselwirkung von Phosphoniumjodid und Jodalkylen bei $120-150^\circ$ in Gegenwart von Zinkoxyd:



Trägt man das so erhaltene Gemenge von primärem und secundärem Salz in Wasser ein, dann wird das erstere zerlegt, und das un-

lösliche primäre Phosphin ausgeschieden; die secundäre Base wird hierauf durch Zusatz von Natronlauge gleichfalls für sich in Freiheit gesetzt.

Während aus Ammoniak und Jodalkylen alle Klassen von Aminen entstehen, erhält man beim Erhitzen von Phosphoniumjodid mit einem Alkohol im Einschmelzrohr auf ca. 160° nur tertiäre Phosphine und Phosphoniumverbindungen; der HJ des PH_4J bildet hierbei zuerst Jodalkyle, die sodann auf PH_3 einwirken (vgl. S. 304). Durch Kalilauge werden nur die tertiären Phosphine in Freiheit gesetzt, die Phosphoniumjodide dagegen nicht angegriffen. Tertiäre Phosphine gewinnt man auch aus Phosphortrichlorid und Zinkalkylen:



Primäre Phosphine (krystallisirte Chlorhydrate und Platinsalze).

Methylphosphin, $\text{CH}_3\cdot\text{PH}_2$. Heftig riechendes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Gas. Sdp. — 14°. Aethylphosphin, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{PH}_2$. Leicht entzündliche Flüssigkeit. Sdp. 25°. Isopropylphosphin, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{PH}_2$. Sdp. 41°. — Isobutylphosphin, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{PH}_2$. Sdp. 62°. — Isoamylphosphin, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{PH}_2$. Sdp. 107°. — Norm. Octylphosphin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{PH}_2$. Sdp. 184—187°.

Wie der Phosphorwasserstoff PH_3 durch rauchende Salpetersäure zur dreibasischen Phosphorsäure $\text{OP}(\text{OH})_3$ oxydirt wird, gehen die primären Phosphine in die zweibasischen Alkylphosphinsäuren über; so erhält man beispielsweise aus Methylphosphin $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ die Methylphosphinsäure $\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$. (A. W. Hofmann. 1872.)

Methylphosphinsäure, $\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$. In Wasser, Alkohol und Aether lösliche, hygroskopische wallrathähnliche Krystallmasse, Smp. 105°; fast unzerstört flüchtig. Zweibasische Säure. Aethylphosphinsäure, $\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$. Der vorigen gleichend. Smp. 44°. Destillirbar. Isopropyl-, Smp. gegen 70°; Isobutyl-, Smp. 100°; Isoamyl-, Smp. 160°; paraffinähnlich.

Secundäre Phosphine.

Dimethylphosphin, $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$, Sdp. 25°, und Diäthylphosphin, Sdp. 85°, an der Luft entzündliche Flüssigkeiten; Diisopropylphosphin, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PH}$, Sdp. 118°, und Diisobutylphosphin, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$, Sdp. 153°, an der Luft wenig beständiger.

Oxydation vermittelt Salpetersäure führt die secundären Phosphine in die einbasischen Dialkylphosphinsäuren $\text{OPR}_2(\text{OH})$ über.

Dimethylphosphinsäure $\text{OP}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, paraffinartige, an der Luft braun werdende Krystallmasse. Smp. 76°. Destillirbar. — Diäthyl-, Diisopropyl-, Diisobutyl- und Diisoamylphosphinsäure sind ölförmig.

Tertiäre Phosphine.

Trimethylphosphin, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$. Furchtbar riechende in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Sdp. 40—42°. Triäthylphosphin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$. Dem vorigen ähnlich. Sdp. 128°. Triisobutylphosphin, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$. Sdp. 215°. Triisoamylphosphin, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{P}$, Sdp. 300°.

Die tertiären Phosphine gehen bei der Sauerstoffaufnahme zunächst in Phosphinoxyde über, wie Triäthylphosphinoxyd, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$, zerfliessliche Nadeln, Smp. 53°, Sdp. 243°; in ätherischer Lösung verbinden sie sich direct mit Schwefel zu den schön krystallisirenden Phosphinsulfiden, wie Triäthylphosphinsulfid, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$ (Prismen, Smp. 94°); auch mit Halogenen liefern sie Additionsproducte; in Wasser unlösliche, höchst charakteristische Verbindungen erhält man mit Schwefel-

kohlenstoff, z. B. den unzersetzbar sublimirenden Körper $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$, Smp. 95° , dessen Bildung man sowohl als Reaction auf tertiäre Phosphine, wie auf Schwefelkohlenstoff benutzen kann. Wie aus der Entstehung aller dieser Substanzen hervorgeht, besitzt das elektronegative Phosphoratom in Verbindung mit drei Alkylgruppen die Eigenschaften eines elektropositiven, zweiwerthigen Radicals.

Phosphoniumverbindungen, in ihrem Gesamtverhalten den Ammoniumverbindungen völlig analog.

Tetramethylphosphoniumjodid, $(CH_3)_4PJ$. Aus Trimethylphosphin und Methyljodid. Glänzende Krystalle. — Entsprechende Salze mit den Radicalen Aethyl, Isopropyl, Isobutyl und Isoamyl sind bekannt. Durch Kalilauge werden dieselben nicht angegriffen, gehen aber mit feuchtem Silberoxyd in Phosphoniumoxydhydrate über. — Tetramethylphosphoniumoxydhydrat, $(CH_3)_4P(OH)$, an der Luft zerfliessliche, stark kaustische Krystallmasse, gibt mit Säuren krystallisirende Salze.

Die Phosphorigsäureester, aus PCl_3 und Alkoholen darstellbar, sind theilweise isomer mit den Phosphinsäuren.

Methylphosphorige Säure, $CH_3 \cdot O \cdot P(OH)_2$, und Aethylphosphorige Säure, $C_2H_5 \cdot O \cdot P(OH)_2$, sind sowohl in freiem Zustande, wie auch in Salzform gegen heisses Wasser sehr unbeständig. — Triäthylphosphit, $(C_2H_5 \cdot O)_3P$, Flüssigkeit, Sdp. 191° , geht unter Sauerstoffabsorption in Triäthylphosphat über.

Die Phosphorsäureester leiten sich von der Phosphorsäure (wie die Salze) in drei Reihen ab; die neutralen Ester sind destillirbar.

Methylphosphorsäure, $CH_3 \cdot O \cdot PO(OH)_2$, beim Zusetzen von Methylalkohol zu $POCl_3$, zweibasische Säure. — Dimethylphosphorsäure, $(CH_3 \cdot O)_2PO(OH)$, beim Zugiessen von $POCl_3$ zu Methylalkohol, syrupöse einbasische Säure. — Trimethylphosphat, $(CH_3 \cdot O)_3PO$, wasserlösliches Oel, Sdp. 197° . — Ganz entsprechend sind die Aethylverbindungen zusammengesetzt; Triäthylphosphat, $(C_2H_5 \cdot O)_3PO$, Sdp. 215° .

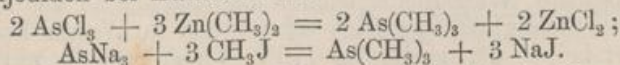
Arsenhaltige Verbindungen.

Die Untersuchung der hierhergehörigen, das „Radical“ $As(CH_3)_2$ enthaltenden Kakodylverbindungen (s. u.) durch Bunsen (von 1837 an, vgl. S. 41) war von ausserordentlicher Tragweite für die Entwicklung des Begriffs Radical und damit der organischen Chemie. Umfassende Arbeiten auf diesem Gebiete verdankt man ferner A. v. Baeyer.

Tertiäre Arsine und Arsoniumverbindungen.

Man kennt tertiäre Arsine, wie Trimethylarsin, $As(CH_3)_3$, welche zwar keinen basischen Charakter mehr besitzen, wie die tertiären Phosphine, bei denen jedoch die metallische Natur des Arsens sich durch eine sehr stark hervortretende Verwandtschaft zu O, S, Cl_2 etc. äussert.

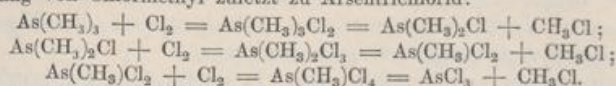
Die Arsine entstehen aus $AsCl_3$ und Zinkalkylen oder Arsenatrium und Alkyljodiden bei Luftabschluss.



Die tertiären Arsine vereinigen sich direct mit Alkyljodiden zu Arsoniumjodiden, wie $As(CH_3)_4J$, die sich durch feuchtes Silberoxyd in Arsoniumoxydhydrate — starke Basen — wie $As(CH_3)_4OH$, über-

führen lassen. Beim Erwärmen gehen umgekehrt die Verbindungen vom Typus AsR_3 leicht in solche vom Typus AsR_5 über.

Man gelangt derart vom Trimethylarsin durch successive Anlagerung von Chlor und Abspaltung von Chlormethyl zuletzt zu Arsenrichlorid:

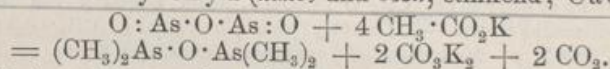


Mit wachsender Anzahl der Chloratome findet der Zerfall immer leichter statt, sodass sich $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$ schon bei 0° spaltet und AsCl_5 nicht bekannt ist.

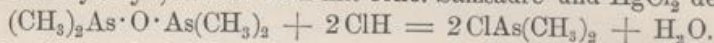
Arsentrimethyl, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, unter 100° siedendes, in Wasser unlösliches Oel, das sich direct mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen verbindet und an der Luft raucht. Tetramethylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$, krystallisirt in Tafeln und ist gegen Kalilauge sehr beständig, gibt aber mit feuchtem Silberoxyd das stark basische und salzbildende Tetramethylarsoniumoxydhydrat, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, zerfliessliche Tafeln. — Arsenäthyl, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei 140° siedendes, unangenehm riechendes und an der Luft rauchendes Oel. Tetraäthylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$, Oel, das sich durch Kalilauge reinigen lässt und mit Silberoxyd in das alkalische, salzbildende Tetraäthylarsoniumoxydhydrat $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$, übergeht.

Secundäre Arsine: Kakodylverbindungen.

Durch Destillation von Arsenrioxyd mit Kaliumacetat entsteht hauptsächlich Kakodyloxyd ($\chi\alpha\chi\acute{o}\varsigma$ und $\acute{o}\delta\acute{\epsilon}\tau\acute{\iota}\nu$, stinkend; Cadet 1760):



Von kleinen Mengen des selbstentzündlichen Kakodyls befreit man rohes Kakodyloxyd, indem man mit conc. Salzsäure und HgCl_2 destillirt:



Das Kakodylchlorid (Dimethylarsenchlorid), $\text{ClAs}(\text{CH}_3)_2$, bildet eine betäubend riechende, specifisch schwere und in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die etwas höher als 100° siedet. Reduction verwandelt es in das bei 36° siedende, selbstentzündliche Dimethylarsin. Durch Destillation mit Kalilauge in einem CO_2 -strome liefert es das reine Kakodyloxyd (Dimethylarsenoxyd), $(\text{CH}_3)_2\text{As} \cdot \text{O} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2$. Unerträglich riechendes, die Schleimhäute stark angreifendes Oel. Erstarrt bei -25° und siedet gegen 150° . $D_{15} = 1.462$. In Wasser schwer löslich. An der Luft raucht es nicht und entzündet sich auch nicht von selbst. Mit Säuren, z. B. Salzsäure (s. o.) bildet es Salze, ganz wie ein Metalloxyd. Mit HgCl_2 bildet Kakodyloxyd die in 29 Th. siedenden Wassers lösliche Verbindung $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot 2 \text{HgCl}_2$, rhombische Tafeln.

Kakodyl (Di-arsendimethyl), $(\text{CH}_3)_2\text{As} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2$. Ist als das nur in verdoppeltem Zustande existenzfähige freie Radical zu betrachten. Durch Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 100° in einer Kohlendioxydatmosphäre. Wasserhelle, leichtbewegliche und an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit, specifisch schwer und in Wasser kaum löslich. Krystallisirt bei -6° ; siedet bei 170° . Vereinigt sich mit Sauerstoff zu Kakodyloxyd, s. o.; mit Chlor zu Kakodylchlorid (s. o.), und weiter zu Kakodyltrichlorid (Dimethylarsentrichlorid) $\text{Cl}_3\text{As}(\text{CH}_3)_2$, wasserhelle Säulen, bei 50° CH_3Cl abgebend; mit Schwefel zu Kakodyl-

sulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{S}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2$, schweres an der Luft leicht entzündliches Oel und weiter zu Kakodyldisulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2$, rhombische Tafeln, Smp. 50° . Kakodylcyanid, $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{CN}$, aus dem Chlorid und $\text{Hg}(\text{CN})_2$, glänzende Prismen, Smp. 33° , Sdp. 140° .

Kakodylsäure (Dimethylarsinsäure), $\text{OAs}^{\text{V}}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$. Durch Oxydation von Kakodyloxyd mit feuchtem HgO ; leicht lösliche rhombische Säulen, Smp. 200° . Geruchlos. Gibt krystallisirbare Salze.

Arsendiäthyl, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, selbstentzündlich. Sdp. ca. 200° .

Primäre Arsine.

Methylarsendichlorid, $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$. Aus Kakodyltrichlorid (s. o.) bei 50° und daher auch aus Kakodylsäure und Salzsäure. In Wasser lösliche Flüssigkeit, Sdp. 133° . Mit Kaliumcarbonat gibt es Methylarsenoxyd, $\text{As}(\text{CH}_3)\text{O}$, Würfel, Smp. 95° . Mit SH_2 entsteht Methylarsensulfid $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{S}$, Blättchen, Smp. 110° .

Methylarsinsäure, $\text{OAs}^{\text{V}}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$, aus dem Methylarsendichlorid mit feuchtem Silberoxyd. Krystallisirt in Tafeln und ist eine starke zweibasische Säure.

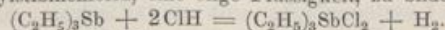
Aethylarsendichlorid, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, Flüssigkeit. Sdp. 156° . Auch äthylhaltige Arsinsäuren sind bekannt.

Antimon- und Wismuthhaltige Verbindungen.

Antimonhaltige Verbindungen, die sich an diejenigen des Arsens anschliessen, wurden von Löwig 1850 entdeckt und namentlich von Landolt genauer untersucht; dargestellt wurden vorzugsweise Tri- und Tetraalkylverbindungen.

Trimethylstibin, $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$. Das Destillationsproduct, $(\text{CH}_3)_4\text{SbJ}$, aus Antimonnatrium und Jodmethyl wird nochmals in einem Kohlendioxydstrome rectificirt. Das so erhaltene Trimethylstibin (Antimontrimethyl), $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$, ist eine zwiebelartig riechende, sich an der Luft rasch oxydirende Flüssigkeit. Sdp. 81° . $D_{15} = 1.523$. Vereinigt sich äusserst energisch, wie mit O, auch mit S, Cl_2 , Br_2 , J_2 zu krystallisirenden Verbindungen. Tetramethylstiboniumjodid, $(\text{CH}_3)_4\text{SbJ}$, bildet hexagonale, in 3–4 Thln. Wasser lösliche Tafeln und gibt mit Silberoxyd das Hydrat $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}(\text{OH})$, krystallinische, zerfliessliche, starke Base.

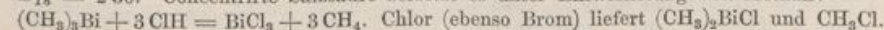
Triäthylstibin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$. In Wasser nicht lösliche Flüssigkeit. Sdp. 159° . Es besitzt ganz das Vereinigungsbestreben der Methylverbindung und zersetzt sogar Salzsäure um das Triäthylstibinchlorid, eine ölige Flüssigkeit, zu bilden:



Das Triäthylstibinbromid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbBr}_2$, erstarrt bei -10° ; das Jodid schmilzt bei 70.5° . Tetraäthylstiboniumjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SbJ}$, krystallisirt und gibt mit feuchtem Silberoxyd das stark basische, salzbildende Hydrat. —

Die Wismuthhaltigen Alkylverbindungen des Typus BiR_3 weichen in Folge der stark electropositiven Natur des Wismuths selbst von den übrigen Alkylverbindungen der Stickstoffgruppe sehr merklich ab; sie sind leicht zersetzlich und vermögen nicht sich mit Jodalkylen zu vereinigen, so dass man hier also keine Tetraalkylverbindungen kennt.

Trimethylbismuthin (Wismuthtrimethyl), $(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$. Leicht bewegliche, sehr unangenehm riechende, sich an der Luft rasch oxydirende Flüssigkeit. Sdp. 110° . $D_{18} = 2.30$. Concentrirte Salzsäure zersetzt es unter Entwicklung von Methan:



Chlor (ebenso Brom) liefert $(\text{CH}_3)_2\text{BiCl}$ und CH_3Cl . Triäthylbismuthin (Wismuthtriäthyl), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$. Leicht entzündliche Flüssigkeit, die auf etwa 150° erwärmt, explodirt; unter 79 mm siedet sie dagegen constant bei 107° . Auch mit Wasserdampf lässt sie sich unverändert destilliren.

Wismuthäthylchlorid, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, Blättchen, gibt mit Jodkalium das goldgelbe Tafeln bildende Jodid, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}_2$; aus diesem erhält man mit Kali das Oxyd $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$, als gelbes, amorphes, an der Luft entzündliches Pulver.

Aehnliche, nur unter sehr stark vermindertem Druck flüchtige Wismuthverbindungen kennt man mit Isobutyl und Isoamyl.

Siliciumverbindungen.

Im periodischen System ist das Silicium der Nachbar des Kohlenstoffs; die Elementaratome beider treten mit derselben Werthigkeit auf und auch in den physikalischen Eigenschaften haben beide Elemente grosse Aehnlichkeit. In Folge dessen verhalten sich die Alkylverbindungen des Siliciums in mehrfacher Hinsicht ganz wie Kohlenwasserstoffe; das Siliciumtetramethyl, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, beispielsweise gleicht sehr dem Tetramethylmethan, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$; u. s. f. Die anscheinend fast unbegrenzte Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich untereinander zu verketten, kommt indessen den Siliciumatomen nur in weit geringerem Maasse zu, und dieser Umstand, sowie auch die schwache Verwandtschaft des Siliciums zum Wasserstoff, schränken die Anzahl derartiger künstlich dargestellter Siliciumverbindungen den Kohlenstoffverbindungen gegenüber wesentlich ein. Die Kenntniss dieses theoretisch merkwürdigen Gebiets verdankt man den Forschungen von Friedel und Ladenburg.

Siliciumtetramethyl (Silicopentan), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Aus SiCl_4 und Zinkmethyl bei zuletzt 200° : $\text{SiCl}_4 + 2 \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Si}(\text{CH}_3)_4 + 2 \text{ZnCl}_2$.

Farblose, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende und luftbeständige Flüssigkeit. Sdp. $30-31^\circ$. Entzündet brennt sie unter Wegrauchen von SiO_2 .

Siliciumtetraäthyl (Silicononan), $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Aus SiCl_4 und Zinkäthyl bei 160° . Farblose, in Wasser unlösliche, kohlenwasserstoffähnliche und gegen Reagentien sehr beständige Flüssigkeit. $D_0 = 0.8341$. Sdp. 153° . — Bei der Einwirkung von Chlor entsteht neben höheren Substitutionsproducten das gegen 185° siedende Silicononylchlorid $\text{SiC}_8\text{H}_{19}\text{Cl}$, welches sich mittelst Kaliumacetat in den flüssigen, campherähnlich riechenden Silicononylalkohol, $\text{SiC}_8\text{H}_{19}(\text{OH})$, Sdp. 190° , überführen lässt. Letzterer gibt mit metallischem Natrium ein durch Wasser zerlegbares Alkoholat. In seinen Eigenschaften und seinem Verhalten erscheint das Siliciumtetraäthyl somit vollständig als ein Nonan, in welchem nur ein Kohlenstoffatom durch ein Siliciumatom ersetzt ist.

Kieselsäureester. Bei der Sättigung von Alkoholen $\text{R}\cdot\text{OH}$ mit Siliciumchlorid entstehen flüssige Tetraalkylsilicate, $\text{Si}(\text{OR})_4$, und durch weitere Condensation liefern dieselben Hexaalkyldisilicate, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OR})_6$ ($= \text{Si}(\text{OR})_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Si}(\text{OR})_3$). Tetramethylsilicat, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, siedet bei 122° . Tetraäthylsilicat, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, siedet bei 165° . Hexamethyldisilicat, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OCH}_3)_6$, siedet bei 202° . Hexaäthylsilicat, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$, siedet bei 236° . Durch Wasser werden diese Ester langsam zersetzt. Vermittelt Erhitzen mit SiCl_4 in passenden Verhältnissen gelangt man von den Estern zu den destillirbaren und reactionsfähigen Chloriden $\text{SiCl}(\text{OR})_3$, $\text{SiCl}_2(\text{OR})_2$, $\text{SiCl}_3(\text{OR})$.

Aus dem Tetraäthylsilicat erhält man beispielsweise auf diesem Wege die Chloride $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Sdp. $155-157^\circ$; $\text{SiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdp. $136-138^\circ$; $\text{SiCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Sdp. 104° .

Durch Zinkäthyl und Natrium werden dem Tetraäthylsilicat successive alle Aethoxylgruppen (OC_2H_5) entzogen und durch Aethylreste ersetzt:

$2 \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{Na}_2 = 2 \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_5 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{Zn}$. Man erhält hierbei nacheinander die Verbindungen: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ — Silicononan, s. o., und unter Austritt von C_2H_4 als Endproduct Silicoheptan $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$.

Triäthylsiliciumwasserstoff (Silicoheptan), $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$. Farblose, luftbeständige und in Wasser unlösliche Flüssigkeit. $D_0 = 0.751$. Sdp. 107° . Das an Silicium gebundene Wasserstoffatom ist sehr reactionsfähig, so dass z. B. rauchende Salpetersäure, welche Silicononan kaum angreift, auf das Silicoheptan mit grösster Heftigkeit einwirkt. — Triäthylsiliciumäthylat (Aethylsilicoheptyloxyd), $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$, aus Tetraäthylsilicat mit Zinkäthyl und Natrium (s. o.) entstehend; luftbeständige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit. Sdp. 153° . Tauscht nach mehrstündigem Erhitzen mit Acetylchlorid auf 180° die Aethoxylgruppe gegen ein Chloratom aus: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Cl} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. — Silicoheptylchlorid, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, an der Luft rauchende Flüssigkeit. $D_0 = 0.9249$. Sdp. 143.5° . Lässt man auf dieses Chlorid die berechnete Menge verdünntes wässriges Ammoniak unter Abkühlung einwirken, so erhält man den Silicoheptylalkohol (Triäthylsilicol), $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$. Derselbe bildet eine farblose, campherähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 154° ; mit Natrium liefert er, den tertiären Alkoholen vergleichbare Körper eine alkoholähnliche, zerfliessliche Verbindung $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{ONa}$. — Silicoheptylbromid, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, ist durch directe Bromirung des Silicoheptans darstellbar, siedet bei 161° und ist dem Silicoheptylchlorid sehr ähnlich. — Silicoheptyloxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Entsteht u. a., indem man dem Silicoheptylalkohol durch Schwefelsäure oder P_2O_5 Wasser entzieht; dieser Aether bildet eine farblose und nahezu geruchlose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Sdp. 231° .

Diäthylsiliciumdiäthylat, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Aus Tetraäthylsilicat vermittelt Zinkäthyl und Natrium, s. o. Angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 156° . Bildet beim Erhitzen mit Acetylchlorid $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, leicht destillirbare, an der Luft rauchende Flüssigkeiten. Die zweite gibt bei der Zersetzung durch Wasser Diäthylsilicoketon, $\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, in Wasser unlöslich, zähflüssig und hochsiedend.

Aethylsiliciumtriäthylat, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Aus Tetraäthylsilicat mit Zinkäthyl und Natrium zunächst entstehend. Angenehm riechende, bei 158.5° siedende Flüssigkeit; gibt durch Verseifung mit conc. Kalilauge Silicopropionsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO} \cdot \text{OH}$, die aus ihrer Lösung in Kalilauge durch Salzsäure oder Salmiak als weisses, amorphes Pulver gefällt wird. Aethylsiliciumtrichlorid, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, aus dem Triäthylat mit Acetylchlorid; bei 100° siedende, stark rauchende Flüssigkeit die mit Wasser rasch Silicopropionsäure liefert.

Siliciumhexaäthyl, $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Si} \cdot \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Aus Si_2J_6 und Zinkäthyl. Oel. Sdp. $250-253^\circ$.

Alkylverbindungen der Germaniumgruppe.

Den Verbindungen des Siliciums ganz entsprechend zusammengesetzt sind die der vierwerthigen Elemente Germanium, Zinn und Blei.

Germaniumverbindungen. Germaniumtetraäthyl, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, durch Eintragen des Vereinigungsproducts von GeCl_4 und $2 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Wasser (Winkler 1887). Farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, etwas leichter als Wasser, bei etwa 160° siedend. Vom Sauerstoff der Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen;

entzündet, verbrennt es mit gelbrother Flamme, indem Germaniumoxyd GeO_2 wegrauht. Wie die Existenz des Elementes Germanium selbst, wurde auch diejenige der Aethylverbindung (mit deren muthmaasslichem spec. Gew. 0.96 und dem Sdp. 160°) von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems in völlig zutreffender Weise vorausgesagt.

Zinnverbindungen. Zinntetramethyl, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, durch Erhitzen von Zinnnatrium mit Methyljodid (Ladenburg); ätherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. $D_4 = 1.3138$. Sdp. 78° . — Zinntrimethyljodid, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, neben dem vorigen entstehend. Sdp. 170° . — Zinndimethyljodid, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$. Aus Stanniol und Methyljodid bei 150° ; gelbe monocline Krystalle; Smp. 30° ; Sdp. 228° .

Aethylverbindungen des Zinns kennt man nach drei verschiedenen Typen: Zinntetraäthyl, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; Zinntriäthyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$; Zinndiäthyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Zinntetraäthyl, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Aus Zinnchlorid SnCl_4 und Zinkäthyl (Frankland). Farblose, ätherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. $D_{25} = 1.187$. Sdp. 181° . Jod spaltet (im Gegensatz zu den beständigen Kohlenwasserstoffen und Siliciumverbindungen) die Alkyle ab, z. B.: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{J}_2 = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Eine ähnliche Zerlegung erfolgt auch durch concentrirte Salzsäure beim Erwärmen: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{HCl} = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6$.

Zinntriäthyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$. Beim Erhitzen von Zinnnatrium mit Aethyljodid erhält man hauptsächlich Zinntriäthyljodid, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$, als schwere, bei 231° siedende Flüssigkeit, die durch Destillation mit Aetzkali das salzbildende Oxydhydrat, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}]_2$, liefert: Prismen, Smp. 66° ; Sdp. 271° . Durch Destillation des Zinntriäthyljodids mit Natrium erhält man das freie Zinntriäthyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, als scharf riechende, in Wasser unlösliche, gegen 270° siedende Flüssigkeit.

Zinndiäthyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. 30stündiges Erhitzen von 1 Th. fein zertheiltem Zinn und 3 Th. Aethyljodid auf 150° liefert Zinndiäthyljodid, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$, lange, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen; Smp. 44.5° ; Sdp. 245° . Ammoniak schlägt aus seiner alkoholischen Lösung Zinndiäthyl oxyd, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, als amorphes Pulver nieder; die salzsaure Lösung des Oxyds gibt das Chlorid, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, Nadeln, Smp. 85° , Sdp. 220° . Aus dem Chlorid erhält man mit Zink das Zinndiäthyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, als dicke, beim Erhitzen in Zinn und Zinntetraäthyl zerfallende Flüssigkeit.

Man kennt Propyl-, Isobutyl- und Isoamylverbindungen des Zinns.

In den **Bleiverbindungen** erscheint das Bleiatom stets vierwerthig. Dargestellt werden sie aus Bleinatrium und Alkyljodiden oder aus Chlorblei und Zinkalkylen.

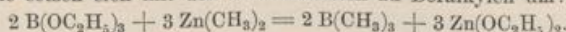
Bleitetramethyl, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Bei 110° siedende Flüssigkeit. $D_4 = 2.034$. — Bleitetraäthyl, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Wird am einfachsten aus Chlorblei und Zinkäthyl dargestellt: $2 \text{PbCl}_2 + 2 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{Pb} + 2 \text{ZnCl}_2$. Farblose, wenig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.62. Sdp. (unter 190 mm) 152° . Entzündet brennt es mit gelbrother, blaugrün gesäumter Flamme unter Wegrauchen von Bleioxyd. Jod wirkt auf Bleitetraäthyl in gleicher Weise wie auf Zinntetraäthyl ein, und es entsteht das unbeständige Bleitriäthyljodid, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$. Ebenso erhält man mit Salzsäure Bleitriäthylchlorid, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, glänzende lange Nadeln, die mit Kalihydrat destillirt eine salzbildende Base liefern, das Bleitriäthyl oxydhydrat, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$, Nadeln. — Bleitriäthyl, $\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, aus einer Legirung von 3 Th. Blei und 1 Th. Natrium durch Aethyljodid unter heftiger Einwirkung; leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, beim Erwärmen und am Licht sich zersetzende Flüssigkeit; $D_{10} = 1.471$. Absorbirt an der Luft Sauerstoff und CO_2 ; vereinigt sich, unter Spaltung des Molecils, direct mit den Halogenen.

Borhaltige Verbindungen.

Flüssige, esterartige Verbindungen der Borsäure erhält man namentlich durch Einwirkung von Chlorbor, BCl_3 , auf Alkohole oder durch Destillation von Borax mit alkylschwefelsaurem Salz. Sie verbrennen mit grüner Flamme (bekannte qualitative Reaction auf Borsäure) und zerfallen mit Wasser sofort in Borsäure und Alkohole. Trimethyl-

borat, $B(OCH_3)_3$, siedet bei 65° ; Triäthylborat, $B(OC_2H_5)_3$, bei 120° ; Tripropylborat, $B(OC_3H_7)_3$, gegen 175° . Mit B_2O_3 erhitzt liefern sie die nicht destillirbaren Metaborate $[BO \cdot OR]_n$.

Zinkalkyle setzen sich mit den Borsäureestern zu Boralkylen um:



Bortrimethyl, $B(CH_3)_3$. Furchtbar stechend riechendes Gas, bei -10° durch 3 Atmosphären condensirbar; entzündet sich an der Luft und verbrennt mit grüner Flamme unter ausserordentlich starker Russbildung; bei plötzlicher Mischung mit Luft oder Sauerstoff explodirt es. — Bortriäthyl, $B(C_2H_5)_3$. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. $D_{23} = 0.696$. Sdp. 95° . Selbstentzündlich und mit Sauerstoff explodirend. — Man kennt ferner flüssige, destillirbare Verbindungen des Bors, wie $B(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$, $B(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$, u. a.

Alkylverbindungen der Aluminiumgruppe.

Aluminiumverbindungen. Am leichtesten werden diese Organometalle durch Erhitzen von Quecksilberalkylen mit Aluminium auf 100° dargestellt. Aluminiumtrimethyl, $Al(CH_3)_3$. Farblose Flüssigkeit, die nur wenig oberhalb des Gefrierpunkts zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrt und bei 130° siedet. Entzündet sich an der Luft und wird durch Wasser in $Al(OH)_3$ und $3CH_4$ zerlegt. — Aluminiumtriäthyl, $Al(C_2H_5)_3$. Farblose, an der Luft entzündliche Flüssigkeit die bei 194° siedet. Dampfdichte gef. bei $234^\circ = 4.5$, während sich für die Formel 3.9 berechnet. Mit Wasser erfolgt gleichfalls heftige Zersetzung unter Entwicklung von C_2H_6 . Durch Jod wird es in Aethylaluminiumjodid, $Al_2(C_2H_5)_6J_3$, Sdp. ca. 350° , übergeführt. — Aluminiumtripropyl, $Al(C_3H_7)_3$. An der Luft entzündliche, gegen 252° siedende Flüssigkeit.

Alkylverbindungen derseltenen Metalle Gallium und Indium sind noch nicht bekannt.

Thalliumverbindungen. Ein Thalliumtriäthyl konnte bisher noch nicht dargestellt werden. Thalliumdiäthylchlorid, $Tl(C_2H_5)_2Cl$, entsteht aus $TlCl_3$ in ätherischer Lösung und $Zn(C_2H_5)_2$. In Wasser und Alkohol schwer löslich krystallisirt es in Schuppen, die sich gegen 200° unter Verpuffung und Bildung von $TlCl$ zersetzen. Aus dem Chlorid sind andere Salze durch Einwirkung von Silbersalzen darstellbar; das derart gewonnene Sulfat liefert mit Barythydrat die freie Base $Tl(C_2H_5)_2OH$, die in feinen Nadeln krystallisirt und alkalisch reagirt, jedoch Kohlendioxyd nicht absorhirt.

Alkylverbindungen der Magnesiumgruppe.

Die Alkylverbindungen der Magnesiumgruppe, insbesondere des Zinks und Quecksilbers, sind in Folge der Leichtigkeit, mit welcher sie die Alkyle abgeben, vorzüglich geeignet zur Uebertragung der niederen Kohlenwasserstoffreste (insbesondere des Methyls, Aethyls, Propyls). Entdecker des Zinkäthyls, und dadurch auch der übrigen Organometalle, wurde Frankland 1849, als er in Bunsens Laboratorium, angeregt durch dessen Arbeiten über das Kakodyl, im geschlossenen Rohr bei erhöhter Temperatur Zink auf Jodäthyl einwirken liess. Jene Untersuchung Frankland's war auch von grosser Tragweite für die Entwicklung des Valenzbegriffs (vgl. S. 46). Zahlreiche Metalle, die keine flüchtigen Wasserstoffverbindungen besitzen, haben doch derartige Alkylverbindungen, deren Moleculargewicht sich leicht durch die Dampfdichte ermitteln lässt, woraus man dann werthvolle Schlüsse auf die Maximalvalenz eines solchen Metalls ziehen kann. So sieht man sich beispielsweise durch die Existenz des flüchtigen Bleitetramethyls (S. 386) veranlasst, das Bleiatom, in Uebereinstimmung mit seiner Stellung im periodischen System, als vierwerthig anzusprechen; sämtliche Metallatome der Magnesiumgruppe erscheinen zweiwerthig u. s. f.

Berylliumverbindungen. Berylliumäthyl, $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Durch Erhitzen von Beryllium und Quecksilberäthyl auf 130° . Farblose, an der Luft leicht entzündliche Flüssigkeit vom Sdp. $185-188^\circ$. Auch durch Wasser wird sie unter Abscheidung von $\text{Be}(\text{OH})_2$ sofort zersetzt. — Berylliumpropyl, $\text{Be}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, an der Luft rauchende Flüssigkeit, destillirt bei $244-246^\circ$.

Magnesiumverbindungen. Diese wenig untersuchten festen, nicht flüchtigen und selbst in Kohlendioxydgas brennenden Verbindungen entstehen beim Erhitzen von Magnesiumfeile mit Zinkalkylen unter Luftabschluss; ihre Bildung erfolgt in zwei Phasen, wie diejenige der Zinkalkyle (s. u.). Wasser scheidet aus ihnen sofort MgO ab.

Zinkverbindungen. Man erhitzt Zinkfeile oder angeätztes Zink (das man zur Erleichterung der Reaction verkupfern kann) mit Jodmethyl oder Jodäthyl in einem Digestor auf 100° , oder auch auf dem Wasserbad in einem Glaskolben am Rückflusskühler (indem man den Apparat mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt hält und vorne durch ein Quecksilberventil gegen Luftzutritt schützt). In der ersten Phase findet Anlagerung des Zinks an das Jodalkyl unter Abscheidung fester, krystallinischer Zinkalkyljodide statt; man hat z. B.: $\text{Zn} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$.

Schliesslich erhitzt man dann stets in einer Kohlendioxydatmosphäre, im Oelbad auf 150° und höher, wobei das erste Additionsproduct zerfällt und ein Zinkalkyl überdestillirt: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ} = \text{C}_2\text{H}_5\text{ZnC}_2\text{H}_5 + \text{ZnJ}_2$.

Zinkmethyl, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. Farblose Flüssigkeit. $D_{10.5} = 1.386$. Sdp. 46° .

Zinkäthyl, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Farblose Flüssigkeit. $D_{18} = 1.182$. Sdp. 118° .

Zinkpropyl, $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, Sdp. gegen 150° . Zinkisobutyl, $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, Sdp. 168° . Zinkisoamyl, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$, Sdp. 220° .

An der Luft entzünden sich die Zinkalkyle augenblicklich und brennen mit glänzender blaugrüner Flamme unter Wegrauchen von Zinkoxyd. Sämmtliche Arbeiten mit diesen Reagentien sind daher in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Bassin (Eimer etc.) vorzunehmen; aus den Gefässen verdrängt man zudem die Luft sorgfältig und richtet auch gegen die Flüssigkeit, wenn man sie aus einem Gefäss in ein anderes giesst einen kräftigen Strom von trockenem Kohlendioxyd. Bei gemässigtem Luftzutritt zu Zinkmethyl (und seinen Homologen) entsteht zuerst Zinkmethylmethylat, $\text{Zn}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$, als krystallinische, campherähnlich riechende Masse, und sodann das gleichfalls feste Zinkmethylat, $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$.

Wasser zersetzt die Zinkalkyle augenblicklich unter Bildung eines Paraffins: $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_4$.

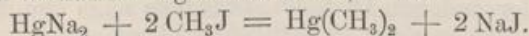
In ganz ähnlicher Weise reagiren die Zinkalkyle auch mit Alkoholen: $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{OH} = \text{Zn}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3) + \text{CH}_4$
 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{CH}_3 \cdot \text{OH} = \text{Zn}(\text{OCH}_3)_2 + 2\text{CH}_4$.

Die Halogene wirken äusserst heftig; in ätherischer Lösung hat man:
 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{J}_2 = \text{ZnJ}_2 + 2\text{CH}_3\text{J}$.

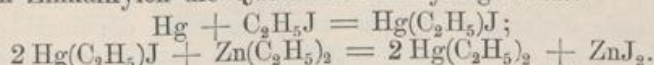
Von Wichtigkeit sind die Zinkalkyle besonders für die Synthese von Kohlenwasserstoffen (S. 70), secundären und tertiären Alkoholen (S. 101), sowie von Ketonen (S. 163) geworden.

Cadmiumverbindungen. Das aus Cadmiumblech und Jodäthyl darstellbare Cadmiumdimethyl, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur nicht selbstentzündliche Flüssigkeit; Sdp. 104.5° (738 mm).

Quecksilberverbindungen. Den Zinkalkylen in mancher Beziehung ähnlich, unterscheiden die Quecksilberalkyle sich von den ersteren doch durch ihre Beständigkeit an der Luft und gegen Wasser. Man gewinnt diese höchst giftigen Flüssigkeiten am leichtesten, indem man in das (zur Erleichterung der Reaction mit etwas Essigester versetzte) Alkyljodid oder Bromid unter häufigem Umschwenken Natriumamalgam einträgt, und das Destillat bis zur vollständigen Zersetzung des Jodids wiederholt mit Natriumamalgam behandelt, z. B.:



Mit Quecksilber vereinigen sich die Alkyljodide im Tageslicht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Quecksilberalkyljodiden, aus denen man dann durch Destillation mit Cyankalium oder besser mit Hilfe von Zinkalkylen die Quecksilberdialkyle gewinnt:



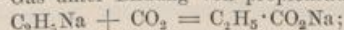
Auch die beiden Chloratome des Sublimats HgCl_2 kann man mit Hilfe von Zinkalkylen successive durch Alkyle ersetzen.

Quecksilbermethyl, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. Luftbeständige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. 3·069. Sdp. 93—96°. Quecksilbermethyljodid, $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{J}$, sublimirbare Blättchen. Smp. 143°. — Quecksilberäthyl, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Spec. Gew. 2·444. Sdp. 159°. Es zerfällt bei 200° in Hg und C_4H_{10} . Quecksilberäthyljodid, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$, gegen 100° sublimirende Blättchen; geht mit feuchtem Silberoxyd in die wasserlösliche starke Base $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ über, die Ammoniak austreibt, Metalloxyde fällt und sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen verbindet. — Quecksilberpropyl, $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, Sdp. ca. 190°. — Quecksilberisobutyl, $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, Sdp. 205—207°. Die höheren Quecksilberalkyle, nur wenig bekannt, sind unter gewöhnlichem Druck nicht mehr flüchtig. Das flüssige Quecksilberoctyl, $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$, $D_{17} = 1·342$, zerfällt bei 200° gleichfalls, in Hg und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$. Allyljodid vereinigt sich mit Quecksilber zu $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{Hg}\cdot\text{J}$, Smp. 135°.

Die geringere Reactionsfähigkeit der Quecksilberalkyle, gegenüber den Zinkalkylen macht erstere bei manchen Synthesen zu den geeigneteren Hilfsmitteln. — Concentrirte Säuren spalten beim Erwärmen nur ein Alkyl ab, z. B. $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl} = \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5$. In ähnlicher Weise erhält man mit Jod zunächst $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{J}$, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$; schliesslich auch HgJ_2 . Mit PCl_3 bilden sich Verbindungen wie $\text{PCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$.

Alkylverbindungen der Alkalimetalle.

Bis jetzt hat man dieselben nicht isoliren können, jedoch lösen sich Natrium und Kalium in Zinkalkylen auf, indem eine entsprechende Menge Zink ausgefällt wird. Die Lösung von Natrium in Zinkäthyl scheidet bei Gefriertemperatur Tafeln $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{NaC}_2\text{H}_5$, Smp. 27° ab. Für die Existenz von Aethylnatrium in dieser nicht destillirbaren Verbindung spricht der Umstand, dass dieselbe, im Unterschied von den gegen Kohlendioxyd indifferenten Zinkalkylen, dieses Gas unter Bildung von propionsaurem Salz aufnimmt:



bei Einwirkung von Kohlenoxyd erhält man ein Keton, das Propion $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.