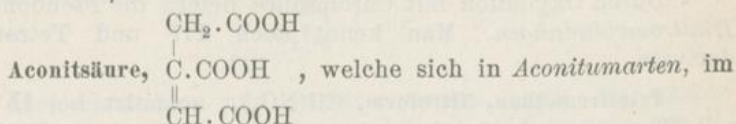


auf Dibrombernsteinsäure oder Isodibrombernsteinsäure. Ueber ihre Umwandlung in Propiolsäure siehe S. 273.

Eine *Olefintricarbonsäure* ist die



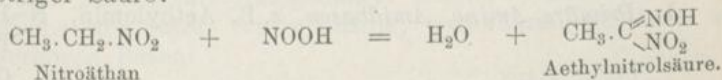
Equisetum fluviatile, *Achillea millefolium*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe und anderen Pflanzen findet. Sie schmilzt bei 191° und zersetzt sich dabei in Kohlensäureanhydrid, Wasser und Itaconsäureanhydrid. Naszierender Wasserstoff führt sie in Tricarballsäure über.

O. Stickstoffderivate der aliphatischen Reihe.

1. Nitroderivate.

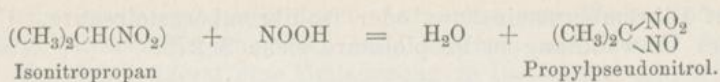
Die Bildung von Mononitroderivaten der Grenzkohlenwasserstoffe aus Jodalkyl und Silbernitrit ist bereits S. 233 besprochen worden. Je nachdem, ob die Nitrogruppe an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, verhalten sich die Mononitroverbindungen verschieden gegen naszierende salpetrige Säure. Die primären liefern damit *Nitrolsäuren*, die sekundären *Pseudonitrole*, auf die tertiären findet keine Einwirkung statt. Diese Reaktionen benutzt man zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole, die ja leicht in Jodalkyle und weiter in Mononitroderivate übergeführt werden können.

Nitrolsäuren entstehen aus primären Nitroverbindungen und salpetriger Säure:



Die Nitrolsäuren sind farblose oder schwach gelbliche, krystallinische Stoffe, welche sich in Alkalien mit *dunkelroter* Farbe lösen. Ihrer Konstitution nach sind sie Nitrooxime.

Pseudonitrole, stechend riechende, krystallinische, in Wasser und Alkalien unlösliche Stoffe, lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform mit *tiefblauer* Farbe und entstehen aus sekundären Nitroverbindungen mit salpetriger Säure:



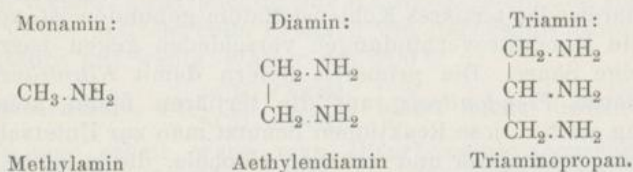
Durch Oxydation mit Chromsäure liefern die Pseudonitrole *Dinitroverbindungen*. Man kennt auch Tri- und Tetranitroderivate.

Trinitromethan, Nitroform, $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, schmilzt bei 15° , ist mit Wasserdampf flüchtig und explodiert heftig beim Erhitzen. Es ist eine starke Säure und wird durch Erwärmen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in **Tetranitromethan**, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, übergeführt, das bei 13° schmilzt und bei 126° ohne zu explodieren siedet.

Ueber Chlorpikrin, $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$, siehe S. 238.

2. Aminbasen.

Die Aminbasen leiten sich von dem Ammoniak ab, indem darin Wasserstoff durch Alkoholradikale ersetzt wird. Je nachdem, ob es sich um Abkömmlinge von einem, zwei oder drei Molekülen Ammoniak handelt, spricht man von *Monaminen*, *Diaminen* oder *Triaminen*:

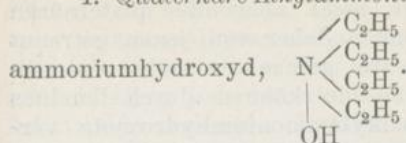


Nach der Anzahl der im Ammoniakmolekül durch Alkyl vertretenen Wasserstoffatome unterscheidet man:

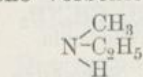
1. *Primäre Amine, Amidbasen*, z. B. Aethylamin, $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$,
2. *Sekundäre Amine, Imidbasen*, z. B. Diäthylamin, $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} \end{array}$,
3. *Tertiäre Amine, Nitrilbasen*, z. B. Triäthylamin, $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$.

In analoger Weise, wie die Aminbasen vom Ammoniak, leiten sich von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd, NH_4OH , ab

4. Quaternäre Alkylammoniumverbindungen, z. B. Tetraäthyl-



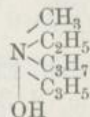
Die sekundären und tertiären Amine, sowie die quaternären Alkylammoniumverbindungen können *einfache* sein, wie die obigen Beispiele, welche je gleiche Alkyle enthalten, oder *gemischte*, welche verschiedene Alkyle enthalten, z. B.:



Methyläthylamin



Methyläthylpropylamin



Methyläthylpropylallylammoniumhydroxyd.

Bei den Aminverbindungen kommen zahlreiche Isomerien vor, die teils Metamerien, teils Stellungsisomerien, teils Kernisomerien sind. So kennt man von der Formel:



Aethylamin, $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$,
Dimethylamin, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$.



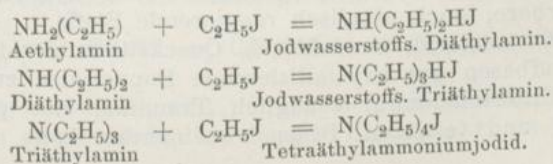
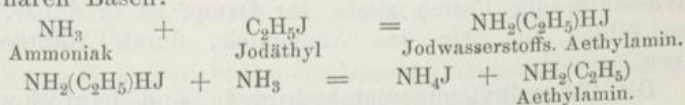
2 Propylamin, $\text{NH}_2(\text{C}_3\text{H}_7)$,
Methyläthylamin, $\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$,
Trimethylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.



4 Butylamin, $\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)$,
2 Propylmethylamin, $\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$,
Aethyl dimethylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Aminbasen entstehen:

1. Durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Ammoniak. Das zuerst entstehende Alkylammoniumsalz wird durch überschüssiges Ammoniak zerlegt, unter Bildung von Alkylamin, das von neuem mit Halogenalkyl reagiert. Man erhält also Gemische der Salze von primären, sekundären, tertiären und quaternären Basen:

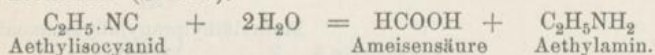


Durch Kalilauge werden die Salze der primären, sekundären und tertiären Aminbasen zerlegt, *nicht* aber die quaternären Alkylammoniumjodide. Diese können daher von jenen getrennt werden, indem die mit Kalilauge frei gemachten Amine abdestilliert werden. Die quaternären Jodide können durch feuchtes Silberoxyd in die freien Tetraalkylammoniumhydroxyde verwandelt werden. Ueber die Trennung der Aminbasen voneinander siehe unten.

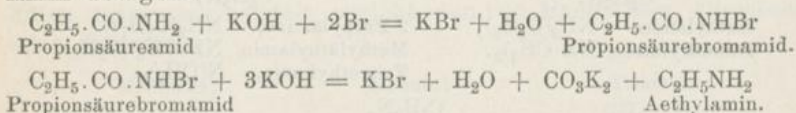
2. Durch Reduktion der Nitroethane (S. 233), der Aldoxime, Ketoxime, Nitrile (S. 307) und Säureamide:



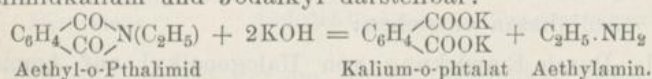
3. Durch Einwirkung warmer verdünnter Salzsäure auf die Isonitrile (S. 308).



4. Durch Behandlung der Säureamide mit Brom in alkalischer Lösung. Es entsteht zunächst das Bromamid der Fettsäure, welches dann in das um ein Kohlenstoffatom ärmere Amin übergeht:



5. Durch Erhitzen der Alkylverbindungen des o-Phtalimids mit Kalilauge oder Säure. Diese Alkylverbindungen sind aus o-Phtalimidkalium und Jodalkyl darstellbar:



Die Aminbasen sind dem Ammoniak sehr ähnlich, aber stärkere Basen. Die niederen Glieder sind farblose, stark alkalisch reagierende, in Wasser leicht lösliche, ammoniakalisch riechende Gase, die höheren sind Flüssigkeiten, die zum Teil in Wasser wenig löslich sind. Ihr Dampf ist brennbar. Ihre Salze bilden sie, wie das Ammoniak, durch Addition der Säuren.

Die Tetraalkylammoniumhydroxyde sind hygroskopische, krystallisierbare, stark alkalisch reagierende Stoffe.

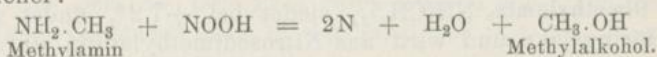
Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid pflegen die Stickstoffbasen gut krystallisierende Doppelsalze zu bilden.

Zur Unterscheidung, bezüglich Trennung der primären, sekundären und tertiären Basen voneinander kann man ihr

Verhalten gegen Jodalkyl, salpetrige Säure und Oxalsäure-diäthylester benutzen.

Primäre Alkylamine addieren Jodalkyl unter Bildung jodwasserstoffsaurer Salze von sekundären Basen, sekundäre Alkylamine liefern jodwasserstoffsaurer Salze tertiärer Basen, tertiäre Alkylamine erzeugen Jodide quaternärer Basen, die gegen Kalilauge beständig sind (S. 282).

In primären Aminbasen wird durch salpetrige Säure die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt, der Stickstoff entweicht als solcher:

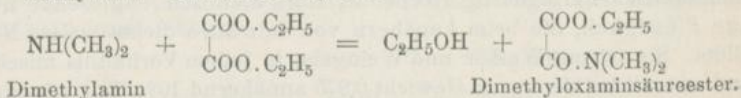
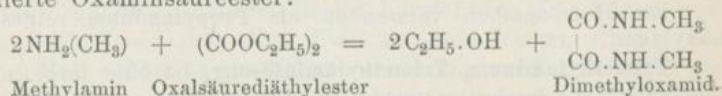


Die sekundären Amine werden durch salpetrige Säure in *Nitrosamine* übergeführt:

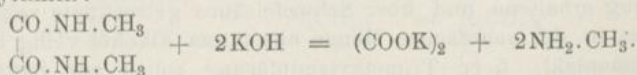


Durch Kochen mit Salzsäure werden die Nitrosamine in salpetrige Säure und sekundäre Amine zurückverwandelt.

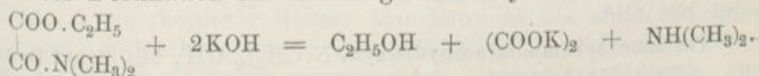
Die tertiären Amine reagieren mit salpetriger Säure nicht oder sie erleiden durch dieselbe Zersetzung. Oxalsäure-diäthylester reagiert ebenfalls nur mit primären und sekundären Aminen. Die primären liefern damit alkylierte Oxamide, die sekundären alkylierte Oxaminsäureester:



Aus dem Reaktionsprodukt lässt sich, nach dem Abdestillieren des tertiären Amins, das Dimethyloxamid mit Wasser ausziehen; bei der Destillation mit Kalilauge liefert es Kaliumoxalat und Methylamin:



Der in Wasser nicht lösliche Dimethyloxaminsäureester gibt bei der Destillation mit Kalilauge Dimethylamin:



Methylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, findet sich im Steinkohlenteer, im Tieröl, im rohen Holzgeist, in der Heringslake, im Kraut von

Mercurialis annua und *perennis*. Daher hat es den Namen Mercurialin erhalten. Es entsteht bei der Reduktion des Cyanwasserstoffs und tritt bei der Spaltung des Coffeins, Kreatins und Morphins auf. Es ist ein farbloses, bei -6° siedendes Gas, das löslichste aller Gase: 1 Volum Wasser von 12° löst 1150 Volumina Methylamin. Man stellt es aus Acetbromamid durch Erwärmen mit Kalilauge dar.

Aethylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, siedet bei 18° , **Propylamin**, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, bei 49° .

Dimethylamin, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, siedet bei $+7,2^{\circ}$, findet sich in der Häringslake und wird aus Nitrosodimethylanilin durch Erwärmen mit Kalilauge dargestellt.

Diäthylamin, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, siedet bei 56° .

Trimethylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, siedet bei $3,5^{\circ}$ und ist in Wasser leicht löslich. Es findet sich in der Häringslake, im Harn, im Kraut von *Chenopodium vulvaria*, im Steinkohlenteer und im Tieröl und entsteht leicht aus Cholin oder Betaïn enthaltenden Stoffen, wie Mutterkorn, Rübenzuckermelasse, Fliegenpilze. In reinem Zustande erhält man es leicht durch trockene Destillation von Tetramethylammoniumhydroxyd. Das salzsaure Salz wird durch Erhitzen von Chlorammonium mit Formalinlösung auf $110-120^{\circ}$ im Autoklaven erhalten.

Die Homöopathen verwenden als **Propylaminum** reines Trimethylamin.

Trimethylaminum, Trimethylaminlösung, ist eine farblose, ammoniakalisch-häringsartig riechende, stark alkalisch reagierende flüchtige Flüssigkeit, die beim Annähern von Salzsäure dichte weisse Nebel bildet. Sie ist mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnis mischbar und enthält bei dem spez. Gewicht 0,975 annähernd 10% Trimethylamin.

Die Lösung ist mit Kalkwasser auf Kohlensäure, mit Schwefelwasserstoff auf Schwermetalle, mit Ammoniumoxalat auf Kalk, nach dem Uebersättigen mit Essigsäure mit Baryumnitrat auf Sulfat, und mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chlorid zu prüfen. Das aus der Lösung erhaltene und über Schwefelsäure getrocknete salzsaure Salz muss in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol völlig löslich sein (Ammoniak). 5 cc Trimethylaminlösung sollen zur Sättigung 8,2–8,4 cc Normalsalzsäure verbrauchen, entsprechend 9,94–10,18%.

Triäthylamin, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ist in Wasser schwer löslich und siedet bei 89° .

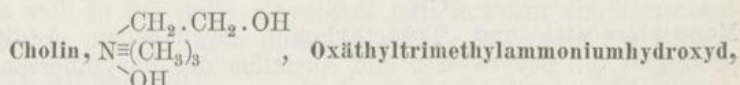
Tetramethylammoniumhydroxyd, $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$, bildet zerfliessliche, leicht Kohlensäure anziehende Nadeln, es entsteht durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das in farblosen Prismen krystallisierende **Tetramethylammoniumjodid**, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$.

Tetraäthylammoniumhydroxyd, $N(C_2H_5)_4OH$, gleicht der Methylverbindung und ist als harnsäurelösendes Mittel empfohlen worden.

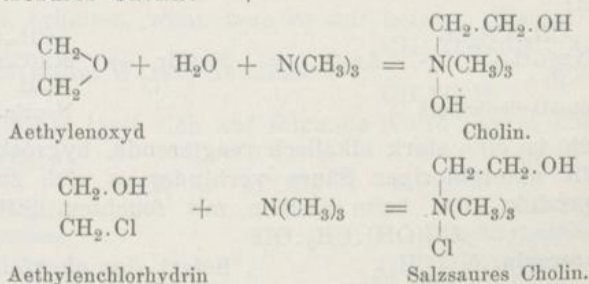
Allylamin, $CH_2=CH.CH_2.NH_2$, siedet bei 58° und entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Allylsenföl. Man stellt es dar, indem man Senföl mit 20% iger Salzsäure kocht.

Tetraallylammoniumalaun, $(SO_4)_2[N(C_3H_5)_4H]Al + 12H_2O$, ist als harnsäurelösendes Mittel empfohlen. Beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Allylbromid entsteht Tetraallylammoniumbromid, aus dem die freie Base durch feuchtes Silberoxyd erhalten wird. Diese verwandelt man in das Sulfat und fügt der Lösung die berechnete Menge Aluminiumsulfat zu.

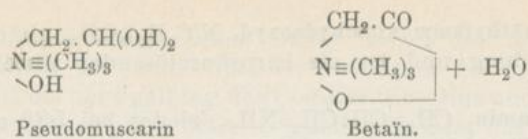
β -Aminoäthylalkohol, **Amidoäthylalkohol**, $OH.CH_2.CH_2.NH_2$, wird durch Erhitzen von Aethylenoxyd mit Ammoniak erhalten.



Bilineurin, **Sinkalin**, findet sich in der Galle, als Zersetzungsprodukt der Lecithine im Gehirn, den Nerven, im Eidotter, in vielen Pflanzen, besonders in öreichen Samen. Als *Amanitin* wurde das aus den Fliegenpilzen isolierte Cholin, als *Sinkalin* das als Spaltungsprodukt des im weissen Senf enthaltenen Alkaloids Sinapin erhaltene Cholin bezeichnet. Das Vorkommen in der Galle (*χολίνη*) hat dem Stoff zu dem Namen Cholin verholfen. Man erhält es synthetisch aus Aethylenoxyd, Wasser und Trimethylamin. Das Aethylenchlorhydrin liefert mit Trimethylamin salzsaures Cholin:

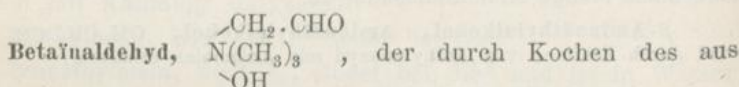


Cholin ist eine farblose, syrupdicke, stark alkalische, nicht giftige, hygroskopische Masse. Man kann es als einen Abkömmling des Amidoäthylalkohols, $NH_2.CH_2.CH_2OH$, auffassen. Durch Oxydation des Cholins, besser des Cholinplatinchlorids, mit Salpetersäure entsteht das giftige *Pseudomuscarin* und das nicht giftige *Betaïn*.

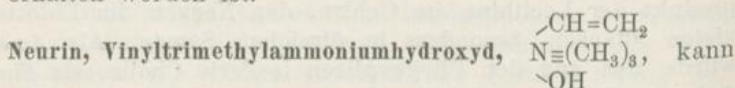


In welcher Beziehung das Pseudomuscarin zu dem Muscarin des Fliegenpilzes steht, ist nicht sicher bekannt. Beide haben dieselbe Zusammensetzung, unterscheiden sich aber in der physiologischen Wirkung. Beide lassen sich zu Cholin reduzieren und zu Betaïn oxydieren.

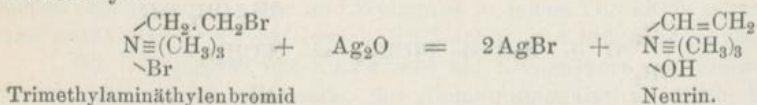
In der Beziehung des Chloralhydrats zum Chloral steht zu dem Pseudomuscarin der



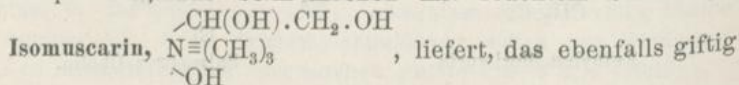
Monochloracetal und Trimethylamin gewonnenen Additionsproduktes mit Barytwasser und Ausfällen des Barytüberschusses mit verdünnter Schwefelsäure in Form seines zerfliesslichen Sulfates erhalten worden ist.



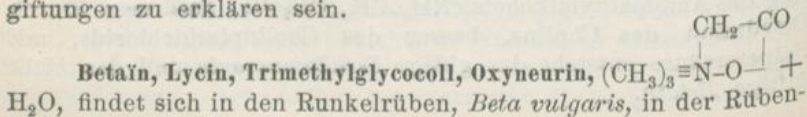
aus dem Cholin durch Wasserabspaltung entstehen und ist *sehr giftig*. Die Abspaltung des Wassers erfolgt z. B. bei der Eiweissfäulnis und unter dem Einfluss von Bakterien. Synthetisch erhält man es aus Trimethylaminäthylenbromid, das aus Trimethylamin und Aethylenbromid leicht entsteht, durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd:



Neurin ist eine stark alkalisch reagierende, hygroskopische Masse. Mit unterchloriger Säure verbindet es sich zu einem Additionsprodukt, das beim Kochen mit feuchtem Silberoxyd



ist. Durch die Bildung von Neurin aus Cholin dürfte ein Teil der als Fleisch- und Wurstvergiftungen bekannt gewordenen Vergiftungen zu erklären sein.



Aethylendiamin, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$, ist eine farblose, bei 123° siedende, ammoniakähnlich riechende Flüssigkeit.

Sublamin, Quecksilbersulfat-Aethylendiamin, $3\text{SO}_4\text{Hg} + 8(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$, bildet weisse Nadeln, die sich in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht lösen, in Alkohol schwer löslich sind.

Propylendiamin, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$, siedet bei 119° und ist mittels Weinsäure in optisch-aktive Komponenten gespalten worden.

Trimethylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, siedet bei 135°.

Tetramethylendiamin, Putrescin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, entsteht durch Reduktion von Aethylencyanid und bei der Fäulnis des Fleisches. Es schmilzt bei 27°.

Pentamethylendiamin, Cadaverin, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$, durch Reduktion von Trimethylencyanid erhalten, eine farblose, syrupartige, eigentümlich nach Piperidin und Sperma riechende Flüssigkeit, die bei 178—179° siedet und bei der Ammoniakabspaltung *Piperidin* liefert. Isomer mit Pentamethylendiamin ist das bei der Fäulnis von Fleisch und Fischen auftretende *Neuridin*.

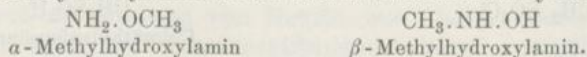
Zu den Diaminen stehen vielleicht auch die sogenannten *Ptomaïne* oder *Leichenalkaloide*, sowie die basischen Bakterienprodukte wie *Mydin*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$, und *Mydotoxin*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$, aus faulem Fleisch, *Mytilotoxin*, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2$, das Miesmuschelgift, sowie *Typhotoxin*, $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}_2$, das durch Typhusbazillen auf Fleisch erzeugt wird, in Beziehung.

β -Aminoäthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, entsteht aus dem β -Aminoäthylalkohol, indem man diesen durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° in β -Chloräthylaminchlorhydrat übergeführt und auf dieses Natriumalkoholat einwirken lässt. Es ist eine leicht bewegliche, basische, bei 108° siedende Flüssigkeit.

3. Hydroxylamin- und Hydrazinabkömmlinge.

Aehnlich wie vom Ammoniak, lassen sich vom Hydroxylamin und vom Hydrazin durch Ersatz von Wasserstoff durch Alkoholradikale Derivate ableiten.

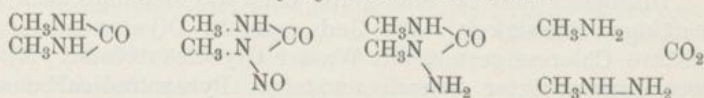
Vom Hydroxylamin leiten sich zwei Reihen Alkylderivate ab:



α -Methylhydroxylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, reduziert Fehlingsche Lösung nicht, aus α -Benzaloxim durch Methylierung mit Natriumalkoholat und Jodmethyl und Spaltung des Oximesters mit Salzsäure erhalten, bildet ein bei 149° schmelzendes salzsaures Salz.

β -Methylhydroxylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, in gleicher Weise aus β -Benzal-doxim darstellbar, entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion des Nitro-methans, schmilzt bei 41° und siedet unter 16 mm Druck bei 61° .

Monoalkylhydrazine entstehen durch Alkylieren des Hy-drazinhydrats mit Jodalkyl oder alkylschwefelsauren Salzen oder auf folgendem Wege: Monoalkylharnstoffe oder symmetrische Dialkylharnstoffe führt man in ihre Nitrosoverbindungen über, reduziert diese mit Zinkstaub und Essigsäure zu Harnstoff-hydrazinen, die beim Kochen mit Basen oder Säuren in Kohlen-säure, Aminbasen und Alkylhydrazine zerfallen:



Die Monoalkylhydrazine reduzieren Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, die Dialkylhydrazide tun dies erst in der Wärme. Diese können symmetrische Dialkylhydrazide sein.

Methylhydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, siedet bei 87° .

Aethylhydrazin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die ätherisch und schwach ammoniakalisch riecht und bei 100° siedet.

Es ist stark hygroskopisch und raucht an der Luft.

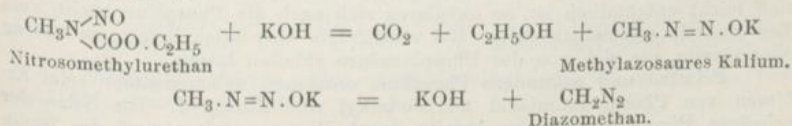
Diäthylhydrazin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$, durch Reduktion von Diäthylnitrosamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$, dargestellt, siedet bei 97° und wird von Quecksilberoxyd zu *Tetraäthyltetrazon*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, oxydiert, einem mit Wasserdämpfen flüchtigen, stark basischem, farblosem Oel.

4. Diazoverbindungen.

Die Diazoverbindungen der Fettreihe entstehen dadurch, dass zwei Wasserstoffatome an demselben Kohlenstoffatom durch die zweiwertige Diazogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ ersetzt werden.

Diazomethan, Azimethylen, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$, ein gelbes, sehr giftiges,

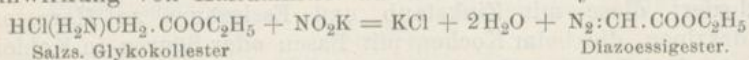
Augen, Haut und Lunge heftig angreifendes, sehr reaktions-fähiges Gas, erhält man durch Zersetzung von Nitrosomethyl-urethan mit Alkalien. Als Zwischenprodukt entsteht methylazo-saures Kalium:



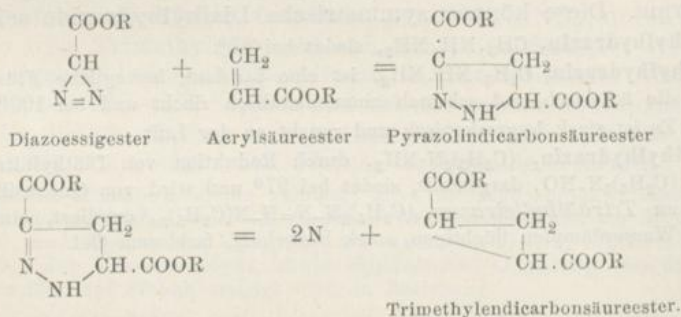
Mit Wasser gibt das Diazomethan Methylalkohol. Jod wandelt es in Methylenjodid um. Anorganische und organische Säuren werden in ihre

Methylester: Salzsäure in Chlormethyl, Blausäure in Acetonitril verwandelt; Phenole in die Anisole, Toluidin in Methyltoluidin übergeführt. Mit Acetylen verbindet sich das Diazomethan zu Pyrazol, mit Fumarsäuremethylester zu Pyrazolindicarbonsäureester.

Diazoessigsäureäthylester, $\begin{matrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5, \end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf salzsauren Glykokollester:



Diazoessigester ist eine gelbe bei 143° siedende, sehr reaktionsfähige Flüssigkeit. Mit Jod entsteht Dijodessigester, mit Salzsäure Chloressigester, mit Wasser Glycolsäureester. Mit den Estern ungesättigter Säuren entstehen Pyrazolindicarbonsäureester, die beim Erhitzen Stickstoff abspalten und Trimethylen-dicarbonsäureester bilden:



P. Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen.

Analog wie von Ammoniak, leiten sich vom Phosphorwasserstoff PH_3 durch Ersatz von Wasserstoff durch Alkyl die *primären, sekundären* und *tertiären Phosphine* ab, zu denen ferner noch die *quaternären Phosphoniumverbindungen* kommen. Den schwach basischen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs entsprechend, sind die Phosphine schwache Basen, die Phosphoniumbasen sind erheblich stärkere Basen. Wie der Phosphorwasserstoff leicht entzündlich ist, so oxydieren sich auch die Phosphine leicht, zum Teil sind sie selbstentzündlich. Bei vorsichtiger Oxydation liefern sie Säuren oder Oxyde, die sich von der Phosphorsäure ableiten lassen.

Primäre und sekundäre Phosphine entstehen nebeneinander beim Erhitzen von Phosphoniumjodid mit Jodalkyl und Zinkoxyd. Die Salze der primären Phosphine werden bereits durch Wasser zerlegt und die Basen können von den sekundären abdestilliert werden, die man dann durch Kalilauge in Freiheit setzen kann.