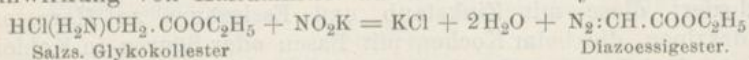
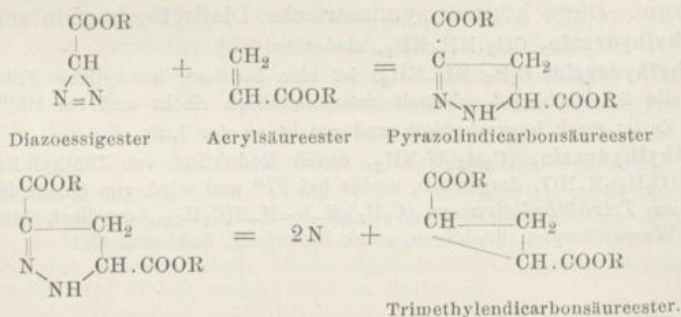


Methylester: Salzsäure in Chlormethyl, Blausäure in Acetonitril verwandelt; Phenole in die Anisole, Toluidin in Methyltoluidin übergeführt. Mit Acetylen verbindet sich das Diazomethan zu Pyrazol, mit Fumarsäuremethylester zu Pyrazolindicarbonsäureester.

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.

Die tertiären Phosphine entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf Phosphorwasserstoff und von Phosphortrichlorid auf Zinkalkyl.

Die Phosphoniumverbindungen erhält man durch Addition von Jodalkyl an tertiäre Phosphine.

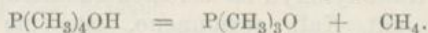
Methylphosphin, $\text{CH}_3\text{.PH}_2$, ist ein selbstentzündliches, bei -14° siedendes Gas, das neutral reagiert und einen furchtbaren Geruch besitzt. Rauchende Salpetersäure oxydiert es zu der bei 105° schmelzenden *Methylphosphorsäure*, $\text{CH}_3\text{PO(OH)}_2$.

Dimethylphosphin, $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$, siedet bei 25° , ist ebenfalls selbstentzündlich und liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure die bei 76° schmelzende *Dimethylphosphorsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{PO.OH}$.

Trimethylphosphin, $\text{P(CH}_3)_3$, siedet bei 41° , raucht an der Luft und oxydiert sich dabei zu *Trimethylphosphinoxyd*, $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$, welches zerfliessliche, bei 240° schmelzende Nadeln bildet.

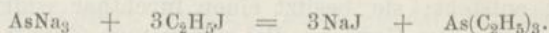
Triäthylphosphin, $\text{P(C}_2\text{H}_5)_3$, eine farblose, bei 127° siedende Flüssigkeit, dient als Reagenz auf Schwefelkohlenstoff, mit dem es die Verbindung $\text{P(C}_2\text{H}_5)_3\text{CS}_2$ in morgenroten Prismen bildet.

Tetramethylphosphoniumhydroxyd, $\text{P(CH}_3)_4\text{OH}$, und **Tetraäthylphosphoniumhydroxyd**, $\text{P(C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$, sind an der Luft zerfliessliche, stark alkalische, krystallinische Stoffe. Beim Erhitzen werden sie in Trialkylphosphinoxyd und einen Grenzkohlenwasserstoff gespalten.



Auch vom Arsenwasserstoff AsH_3 leiten sich *primäre, sekundäre und tertiäre Arsine*, sowie *quaternäre Arsoniumverbindungen* ab.

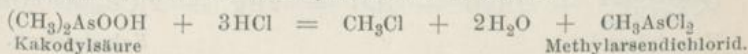
Primäre und sekundäre Arsine entstehen durch Reduktion der Methylarsonsäure bezüglich des Kakodylchlorids. Tertiäre Arsine erhält man durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Arsenrichlorid oder von Alkyljodid auf Arsenatrium:



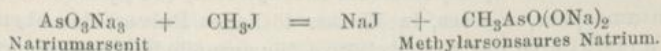
Quaternäre Arsoniumverbindungen entstehen durch Additon von Jodalkyl an die tertiären Arsine.

Methylarsin, CH_3AsH_2 , siedet bei $+2^\circ$ und ist durch Reduktion der Methylarsonsäure erhalten worden.

Methylarsendichlorid, CH_3AsCl_2 , entsteht aus Dimethylarsenrichlorid durch Erwärmen, sowie aus Kakodylsäure und Salzsäure:



Durch Natriumcarbonat wird es in Methylarsenoxyd, CH_3AsO , durch feuchtes Silberoxyd in das Silbersalz der Methylarsonsäure, $\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2$, übergeführt, das Natriumsalz derselben entsteht leicht aus Jodmethyl und Natriumarsenit:



Methylarsonsäure, Monomethylarsinsäure, $\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2$, bildet bei 161° schmelzende Tafeln.

Methylarsonsäures Natrium, Arrhenal, $\text{CH}_3\text{AsO(ONa)}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in farblosen Prismen, verwittert an der Luft und löst sich

Trimethylarsin, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, eine unangenehm riechende, bei 70° siedende Flüssigkeit, verbindet sich mit Chlor zu Trimethylarsindichlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}_2$, mit Sauerstoff zu Trimethylarsinoxyd, $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$.

Tetramethylarsoniumjodid, $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$, entsteht aus Trimethylarsin und Jodmethyl und liefert mit feuchtem Silberoxyd das krystallinische, zerfließliche, stark alkalisch reagierende **Tetramethylarsoniumhydroxyd**, $(\text{CH}_3)_4\text{As.OH}$.

Vom Antimon sind nur tertiäre Stibine und quaternäre Stiboniumverbindungen bekannt. Die Stibine entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf Antimonkalium oder von Zinkalkyl auf Antimontrichlorid.

Trimethylstibin, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, siedet bei 81° , **Triäthylstibin**, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, bei 159° . Es sind in Wasser unlösliche, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die sich mit zwei Atomen Chlor sowie mit Sauerstoff direkt addieren, starke Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zersetzen und sich mit Jodalkyl zu quaternären Stiboniumjodiden verbinden, die mit feuchtem Silberoxyd Tetraalkylstiboniumhydroxyde liefern.

Das Wismut liefert keine Wasserstoffverbindung, wohl aber kennt man tertiäre Wismutine, z. B. $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, die nach denselben Methoden, wie die Stibine entstehen. Sie explodieren beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und vermögen Jodalkyl nicht zu addieren, quaternäre Wismutverbindungen sind daher nicht bekannt.

Auch vom Bor, Silicium, Germanium und Zinn sind organische Derivate bekannt.

Bortrimethyl, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, ist ein äusserst stechend riechendes Gas, **Bortriäthyl**, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, eine bei 95° siedende selbstentzündliche Flüssigkeit.

Siliciumtetramethyl, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, aus Siliciumtetrachlorid und Zinkmethyl, ist eine bei 30° siedende, dem Tetramethylmethan ähnliche Flüssigkeit.

Germaniumäthyl, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, analog wie das vorige dargestellt, ist eine lauchartig riechende, bei 160° siedende Flüssigkeit.

Zinntetramethyl, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, eine farblose, ätherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, siedet bei 78° .

Zinntetraäthyl, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, siedet bei 181° . Beide entstehen nach denselben Methoden, wie die Stibine. Das Zinn vermag aber auch noch Verbindungen mit drei und zwei Alkylen auf ein Atom Zinn zu bilden wie **Zintriäthyl**, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, und **Zinndiäthyl**, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ oder $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Q. Organometallverbindungen.

Organometallverbindungen, metallorganische Verbindungen, sind die Verbindungen von Metallen mit einwertigen Alkoholradikalen. Sie entstehen durch Einwirkung von Metallen oder Metallegierungen auf Jodalkyl und von Metallen oder Metallchloriden auf Zink- oder Quecksilberalkyle.

Kalium- und Natriummethyl sind in reinem Zustande nicht bekannt. Trägt man die Metalle in Zinkalkyl ein, so scheidet sich die äquivalente Menge Zink aus und die Lösung scheint die Alkylverbindung des Alkalimetalls zu