

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° .

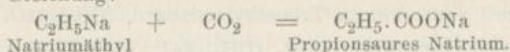
Zinntetraäthyl, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, siedet bei 181° . Beide entstehen nach denselben Methoden, wie die Stibine. Das Zinn vermag aber auch noch Verbindungen mit drei und zwei Alkylen auf ein Atom Zinn zu bilden wie **Zintriäthyl**, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, und **Zinndiäthyl**,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

Q. Organometallverbindungen.

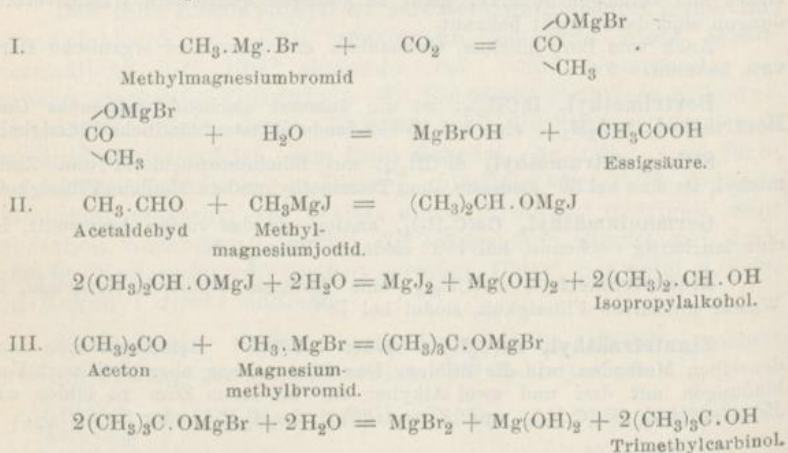
Organometallverbindungen, metallorganische Verbindungen, sind die Verbindungen von Metallen mit einwertigen Alkoholradikalen. Sie entstehen durch Einwirkung von Metallen oder Metallegierungen auf Jodalkyl und von Metallen oder Metallchloriden auf Zink- oder Quecksilberalkyle.

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

enthalten, denn sie liefert mit Kohlendioxyd Salze von Fettsäuren, entsprechend der Gleichung:



Die *Beryllium-* und *Magnesiumalkyle* besitzen keine Wichtigkeit, um so mehr die **Magnesiumhalogenalkyle**. Diese entstehen leicht bei der Einwirkung von Magnesiumspänen auf die Lösung der Halogenalkyle in trockenem Aether. Dabei tritt soviel Reaktionswärme auf, dass der Aether zum Kochen kommt und, wenn genügend Aether vorhanden ist, so geht auf ein Molekül Halogenalkyl ein Atom Magnesium in Lösung. Das entstandene Magnesiumhalogenalkyl, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, *Magnesiumjodäthyl*, bleibt nach dem Abdestillieren des Aethers mit einem Molekül Aether verbunden zurück. Bei 150° entweicht dieser Krystalläther und es bleibt eine graue Masse zurück, die in Aether nicht mehr löslich ist, mit Wasser heftig reagiert, an der Luft sich stark erwärmt und bei höherem Erhitzen sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt. Die leicht darstellbare, nicht selbstentzündliche ätherische Lösung der Magnesiumhalogenalkyle ist sehr reaktionsfähig. Die Magnesiumhalogenalkyle vereinigen sich mit Aldehyden, Ketonen, Kohlendioxyd, Carbonsäureestern u. s. w. zu Verbindungen, die, mit angesäuertem Wasser zersetzt, primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole, Alkylcarbonsäuren u. s. w. liefern. Diese *Grignardsche* Reaktion verläuft z. B. folgendermassen:



Zinkmethyl, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, aus Zink und Jodmethyl dargestellt, ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 46° siedet, durchdringend und widrig riecht und an der Luft sich sofort entzündet. Mit Wasser zersetzt es sich heftig zu Methan und Zinkhydroxyd, mit Jodmethyl liefert es Aethan. Mit Jod liefert es Jodmethyl und weisse Blättchen von Zinkmethyljodid, CH_3ZnJ , die durch weiteres Jod in Jodzink und Jodmethyl zerlegt werden. Ueber die Anwendung von Zinkalkyl zur Darstellung von sekundären und tertiären Alkoholen, sowie von Ketonen vergl. S. 61 und 115.

Zinkäthyl, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, siedet bei 118° .

Quecksilbermethyl, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, Siedepunkt 95° , und **Quecksilberäthyl**, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Siedepunkt 159° , sind farblose, eigentümlich riechende,

sehr giftige Flüssigkeiten, die nicht selbstentzündlich, aber brennbar sind. Mit Salzsäure entsteht aus Quecksilbermethyl Methan und *Methylquecksilberchlorid*, $\text{CH}_3\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl}$, aus dem durch feuchtes Silberoxyd das basische *Methylquecksilberhydroxyd*, $\text{CH}_3\cdot\text{Hg}\cdot\text{OH}$, entsteht.

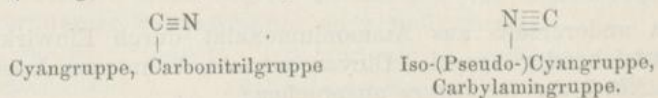
Auch vom Cadmium, Aluminium und Blei sind Alkylderivate bekannt.

R. Cyanverbindungen.

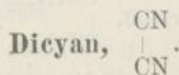
Die Cyanverbindungen enthalten das einwertige Radikal Cyan, $\overset{\text{I}}{\text{CN}}$. Als Radikal vermag dasselbe nicht frei zu existieren, wohl aber sein Polymeres, das Dicyan $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{array}$. Das Cyan verhält

sich chemisch fast wie ein Halogen. Mit Wasserstoff vermag es zu Cyanwasserstoff, Blausäure, zusammenzutreten, mit Metallen bildet es Metalcyanide, die Salze der Blausäure. Ausser durch Metalle kann der Wasserstoff der Blausäure durch Halogene, durch Hydroxyl, Hydrosulfyl, die Amidogruppe u. s. w. ersetzt werden. In den Wasserstoff enthaltenden Cyanverbindungen kann dieser ferner durch Alkoholradikale ersetzt werden. Diese Alkylderivate kommen stets in zwei isomeren Modifikationen vor. Viele Cyanverbindungen bilden auch Polymere.

Das Auftreten und das chemische Verhalten der isomeren Alkylcyanide zwingt dazu, für die Cyangruppe zwei Strukturformeln anzunehmen, bei denen der Stickstoff mit drei oder mit vier (bezüglich zwei) Wertigkeiten des Kohlenstoffs gebunden ist:



Bei der eigentlichen Cyangruppe wird demnach dreiwertiger Stickstoff und vierwertiger Kohlenstoff, bei der Isocyangruppe fünfwertiger Stickstoff und vierwertiger Kohlenstoff angenommen. Dieser Isocyangruppe erteilen jedoch manche Chemiker auch die Konstitution $-\text{N}=\text{C}$ mit dreiwertigem Stickstoff und zweiwertigem Kohlenstoff.



Dicyan findet sich in den Hochofengasen. Es entsteht durch Erhitzen von Quecksilbercyanid:

