

selbst noch bei einer Verdünnung von 1:24000000 war noch eine Verzögerung von 24 Stunden nachweisbar.

Interessant war es festzustellen, daß ein gegen Arsen gefestigter Stamm, unser Arsenstamm II, erst von einer Lösung 1:100000 vernichtet wurde, daß dagegen durch eine Lösung 1:200000 nur eine 5-tägige Verzögerung der Erkrankung ausgelöst wurde. Es war mithin die Resistenz dieses festen Stammes gegenüber *p*-Aminophenyl-arsenoxyd eine 30-mal höhere als die des Ausgangsstammes.

Die Erkenntnis, daß nur Radikale mit 3-wertigem Arsen befähigt sind, direkte trypanoze Wirkung auszuüben, ist der Ausgangspunkt für die weitere synthetische Ausbildung der Arsenotherapie geworden, indem es zweckmäßig erschien, dem Körper die Mühe der Reduktion abzunehmen und dem Organismus gleich die fertigen Präparate zuzuführen. Dieser Weg führte schließlich zur Synthese des Dioxy-diamidoarsenobenzols, das sich bei einer Reihe von Spirillenerkrankungen: Syphilis, Recurrens, Framboesie, Angina Vincenti, sowie einer Anzahl anderer wichtiger Erkrankungen des Menschen, insbesondere Malaria tertiana, Typhus exanthematicus u. a. wirksam erwiesen hat.

### 171. P. Pfeiffer: Die Alkylverbindungen der Stannoreihe. I.

[Experimentell bearbeitet von R. Prade und H. Rekaté.]

(Eingegangen am 1. Mai 1911.)

Am wenigsten von allen Alkylzinnverbindungen sind bisher die Zinndialkyle untersucht worden, und doch bieten gerade sie durch ihren ausgesprochen ungesättigten Charakter ein ganz besonderes Interesse. Die einzige Verbindung der Reihe, über deren Darstellung und Eigenschaften wir einigermaßen orientiert sind, ist das Diäthylzinn. Dieser Körper ist zuerst von Löwig im Jahre 1852 beschrieben worden; im Jahre 1853 erschien dann eine Arbeit von Frankland, in der ebenfalls Angaben über das Diäthylzinn gemacht werden; seitdem hat man sich nicht mehr mit der Verbindung befaßt.

Löwig<sup>1)</sup> erhielt Diäthylzinn, als er auf natriumreiche Zinnlegierungen Jodäthyl einwirken ließ. Bei dieser Reaktion entstehen nach ihm eine ganze Reihe aus Zinn und Äthylgruppen zusammengesetzter Radikale, von denen am eingehendsten der Körper  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  untersucht wurde. Löwig beschreibt ihn als eine fast farblose, dickölige Flüssigkeit, die einen nur schwachen Geruch besitzt. Jedenfalls hat

<sup>1)</sup> A. 84, 320 [1852].

Löwig sehr reines Diäthylzinn in den Händen gehabt und seine charakteristischen Eigenschaften, vor allem seine Tendenz, Sauerstoff und die Halogene Chlor, Brom, Jod zu addieren, richtig beobachtet.

Frankland<sup>1)</sup> reduzierte zur Darstellung des Diäthylzinns das Chlorid  $(C_2H_5)_2SnCl_2$  mit metallischem Zink. Er bekam so eine ölige, gelbe bis bräunlichgelbe Flüssigkeit von außerordentlich stechendem Geruch, die noch Spuren von Chlor enthielt. Auch dieses Produkt enthielt sicherlich Diäthylzinn, es war aber nicht so einheitlich, wie das von Löwig.

Wir selbst haben zunächst, im Anschluß an die Versuche von Löwig und Frankland, eine bequeme Methode zur Darstellung von reinem Diäthylzinn ausgearbeitet; dann haben wir das Diäthylzinn in experimentelle Beziehung zu den Stannohalogeniden gebracht und so seine Konstitution sichergestellt. Es ist uns ferner gelungen, auch Dimethylzinn und Dipropylzinn zu gewinnen; über letztere Verbindungen wird später berichtet werden.

Wir begannen unsere Untersuchung mit einer Wiederholung der Versuche von Frankland; leider ist es uns bisher nicht geglückt, das Diäthylzinn nach den Angaben dieses Forschers zu erhalten. Die Versuchsbedingungen sind bei Frankland so kurz angegeben, daß es schwer hält, sie genau nachzuahmen. Wir bekamen bei der Einwirkung von Zink auf eine wäßrige Diäthylzinnchloridlösung bei Luftabschluß ein etwas chlorhaltiges, grünstichig-gelbes Pulver, welches in naher Beziehung zum eigentlichen Diäthylzinn zu stehen scheint; es soll noch weiter untersucht werden.

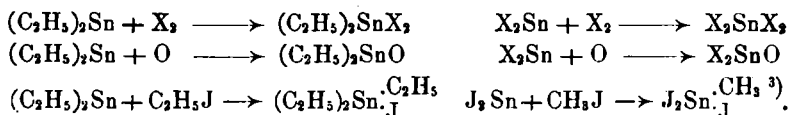
Nach manchen weiteren vergeblichen Versuchen gelang es uns schließlich, nach folgendem, höchst einfachen Verfahren reines Diäthylzinn darzustellen. Wir reduzierten Diäthylzinnchlorid in siedender, ätherischer Lösung im Wasserstoffstrom mit Natriumamalgam. Nach einigen Stunden enthielt die ätherische Schicht halogenfreies Diäthylzinn, welches beim Verdunsten des Äthers im Vakuum als dickölige, fast geruchlose, ein wenig gelbstichige Flüssigkeit zurückblieb.

Das Diäthylzinn ist klar löslich in Benzol, Äther und Ligroin; beim Erhitzen zersetzt es sich vollständig. Besonders charakteristisch ist das Verhalten seiner ätherischen Lösung. Läßt man die zunächst völlig klare Flüssigkeit offen stehen, so trübt sie sich schnell; nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der aus reinem Diäthylzinnoxid besteht; das Diäthylzinn ist also typisch autoxydabel. Auch die Halogene Chlor, Brom und Jod werden von Diäthylzinn sofort addiert; es bilden sich die bekannten Diäthylzinnehalogenide  $(C_2H_5)_2SnX_2$ . Besonders interessant ist die Tatsache, daß

<sup>1)</sup> A. 85, 329 [1853].

Diäthylzinn auch Jodäthyl anzulagern vermag; erhitzt man die beiden Komponenten auf 150° mit einander, so vereinigen sie sich zu dem besonders von Cahours<sup>1)</sup> und Ladenburg<sup>2)</sup> untersuchten Triäthylzinnjodid — in formaler Analogie mit der Bildung von Triäthylsulfinjodid aus Diäthylsulfid und Jodäthyl.

Das Diäthylzinn steht seiner Zusammensetzung nach am nächsten den Stannohalogeniden  $\text{SnX}_2$ ; auch seine Eigenschaften weisen auf enge Beziehungen zu letzteren hin:



Wir hofften daher, das Diäthylzinn direkt aus den Stannohalogeniden darstellen zu können, analog etwa der Bildung von Teträthylzinn aus Zinntetrachlorid<sup>4)</sup>. Das ist uns in der Tat gelungen. Läßt man nämlich auf Zinnchlorür im Wasserstoffstrom eine ätherische Lösung von Äthylmagnesiumbromid einwirken, so entsteht in normaler Reaktion das gesuchte Diäthylzinn, identisch mit dem Reduktionsprodukt des Diäthylzinnchlorids:



Durch diese direkte Verwandlung des Zinnchlorürs in Diäthylzinn ist wohl endgültig gezeigt, daß beide Verbindungen zu ein und derselben Körperklasse gehören, daß mithin das Diäthylzinn als Äthylverbindung der Stannoreihe aufzufassen ist.

### Experimentelles.

#### 1. Reduktion des Diäthylzinnchlorids zum Diäthylzinn. (Prade.)

Einige Vorversuche zeigten, daß man zur Darstellung des Diäthylzinns unbedingt in einer Wasserstoff-Atmosphäre arbeiten muß. Am besten verfährt man folgendermaßen: Man löst 1 g Diäthylzinnchlorid in gewöhnlichem Äther, gibt 20 g 4-prozentiges Natriumamalgam hinzu und erhitzt das Gemisch etwa einen Tag lang auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden. Während der ganzen Reaktionsdauer leitet man durch die Flüssigkeit in regelmäßigem Tempo trocknen Wasserstoff, den man durch Pyrogallol von beigemengtem Sauerstoff befreit. Nun

<sup>1)</sup> A. 114, 244, 361 [1860].

<sup>2)</sup> A. (Spl.) 8, 75 [1872].

<sup>3)</sup> Pfeiffer und Heller, B. 37, 4618 [1904].

<sup>4)</sup> Pfeiffer und Schnurmann, B. 37, 319 [1904]; Pope und Peachey, P. Ch. S. 19, 290 [1904].

filtriert man rasch, bringt die ätherische Lösung in einen Vakuumsiccator, der vorher mit Wasserstoff gefüllt worden ist, und saugt den Äther ab. Als Rückstand bleibt ein dickes, etwas gelbstichiges, fast geruchloses Öl, in welchem das gesuchte Diäthylzinn vorliegt. Um ein oxydfreies Produkt zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, möglichst schnell zu filtrieren und überhaupt die ätherische Lösung so wenig wie möglich mit der Luft in Berührung zu bringen.

Das so dargestellte Diäthylzinn ist ganz chlorfrei und löst sich klar in Benzol, Ligroin und Äther. Es läßt sich nicht unzersetzt destillieren; selbst bei vermindertem Druck (bei ca. 25 mm) tritt weitgehende Zersetzung ein, unter Bildung von metallischem Zinn und einer gelbbraunen Masse. Silbernitrat wird von Diäthylzinn sofort zu metallischem Silber reduziert; führt man den Reduktionsversuch mit einer ätherischen Lösung des Körpers aus, so erhält man einen schönen Silberspiegel.

0.0610 g Sbst.: 0.0602 g CO<sub>2</sub>, 0.0317 g H<sub>2</sub>O. — 0.0627 g Sbst.: 0.0613 g CO<sub>2</sub>.

Ber. C 27.12, H 5.71.

Gef. » 26.92, 26.66, » 5.81.

## 2. Additionsreaktionen des aus dem Chlorid dargestellten Diäthylzinns. (Prade.)

Läßt man die ätherische Lösung des Diäthylzinns offen stehen oder leitet man Luft hindurch, so scheidet sich bald ein in Alkohol, Äther und Wasser unlöslicher, amorpher, weißer Niederschlag von Diäthylzinnoxid ab. Das ätherfreie Diäthylzinn ist relativ beständig an der Luft; nach einem Tage konnte in einer offen aufbewahrten Probe mit Silbernitrat noch viel unverändertes Produkt nachgewiesen werden. Eine Analyse des Oxyds gab folgendes Resultat:

0.0851 g Sbst.: 0.0661 g SnO<sub>2</sub>.

Ber. Sn 61.66. Gef. Sn 61.21.

Brom wird von Diäthylzinn sofort addiert; beim Zusammengeben der Komponenten bilden sich unter starker Wärmeentwicklung in reichlicher Menge farblose Krystalle, die bei 61° schmelzen (der Schmelzpunkt des reinen Diäthylzinnbromids liegt bei 63°). Schön läßt sich die Additionsreaktion verfolgen, wenn man zu einer ätherischen Diäthylzinnlösung tropfenweise eine ätherische Lösung von Brom gibt. Es tritt dann solange Entfärbung ein, bis alles Diäthylzinn verbraucht ist. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleiben farblose Krystalle (Schmp. 61°), die wir, ohne sie vorher umzukrystallisieren, sofort analysiert haben. Der Bromgehalt stimmte auf die Formel (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>.

0.1533 g Subst.: 0.1687 g AgBr.

Ber. Br 47.48. Gef. Br 46.83.

Ebenso leicht wie Brom wird Chlor angelagert. Leitet man in die ätherische Lösung von Diäthylzinn Chlor ein und läßt dann den Äther verdunsten, so krystallisieren farblose Nadeln aus, die bei 83° schmelzen; der Schmelzpunkt des reinen Diäthylzinnchlorids liegt bei 84—85°.

Auch Jod läßt sich an Diäthylzinn addieren. Nur muß man, um reines Diäthylzinnjodid zu erhalten, die mit Jod versetzte, ätherische Diäthylzinnlösung im Vakuum eindunsten; sonst entstehen basische Jodide, indem offenbar außer Jod auch Sauerstoff aufgenommen wird. Das bei Luftabschluß dargestellte Diäthylzinnjodid bildet etwas gelblich gefärbte Nadeln, die in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 44° schmelzen.

Von Interesse ist noch das Verhalten des Diäthylzinns gegen Jodäthyl. Bei gewöhnlicher oder Wasserbad-Temperatur reagieren die beiden Komponenten nicht mit einander. Erhitzt man aber eine Probe von Diäthylzinn mit etwas Jodäthyl im Einschmelzrohr 3 Stunden lang auf 140°, so entsteht in reichlicher Menge Triäthylzinnjodid. Das flüssige Reaktionsprodukt zeigt den charakteristischen Geruch der Trialkylzinnverbindungen; auch gibt dasselbe mit Anilin eine gut krystallisierte Verbindung vom Schmp. 53—54°, die identisch mit der Anilinverbindung des Triäthylzinnjodids,  $(C_2H_5)_3SnJ$ ,  $2C_6H_5 \cdot NH_2$ , ist. Diäthylzinn selbst addiert kein Anilin.

### 3. Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Zinnchlorür. (Rekate.)

Die ersten Versuche zur Darstellung von Diäthylzinn durch Einwirkung von Äthylmagnesiumhalogeniden auf Zinnchlorür ergaben Produkte, die mit alkylfreien Zinnverbindungen und Triäthylzinnhalogeniden verunreinigt waren. Es zeigte sich aber, daß dann eine relativ reine Verbindung entsteht, wenn man einerseits einen großen Überschuß an Äthylmagnesiumhalogenid nimmt, andererseits dafür sorgt, daß die ätherische Lösung des Äthylmagnesiumhalogenids möglichst wenig freies Äthylhalogenid enthält; letzteres erreicht man durch Anwendung eines Überschusses an Magnesium.

Es soll hier nur dasjenige Verfahren angegeben werden, welches möglichst reines Diäthylzinn (in ätherischer Lösung) gibt. Man stellt zunächst aus 10 g Bromäthyl, 6 g Magnesium und 100 ccm absolutem Äther eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid her und versetzt dieselbe unter stetem Einleiten von sauerstofffreiem Wasserstoff nach und nach mit 4 g wasserfreiem Zinnchlorür. Dann erhitzt man das

Ganze etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden<sup>1)</sup>. Ist die Reaktion beendet, so säuert man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, trennt die wäßrige und ätherische Schicht von einander und filtriert die ätherische Lösung möglichst schnell durch ein Faltenfilter in einen Erlenmeyer-Kolben, den man gut verkorkt. Alle diese Operationen müssen natürlich in einer Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt werden.

Die ätherische Lösung des Diäthylzinnns ist farblos und fast völlig geruchlos; an der Luft scheidet sich bald ein weißer, flockiger Niederschlag von Diäthylzinnnoxid ab, welcher halogenfrei ist und sich in Salpetersäure klar auflöst. Die Ausbeute an Oxyd beträgt etwa 0.5 g. Erwärmt man das Oxyd mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht ein farbloses Öl, welches beim Erkalten zu schönen, farblosen Nadeln von Diäthylzinnchlorid erstarrt, die den Schmp. 83° zeigen. Eine ätherische Lösung von Jod wird durch die Lösung des Diäthylzinnns sofort entfärbt; es bildet sich Diäthylzinnjodid. Chlor und Brom geben Diäthylzinnchlorid resp. Diäthylzinnbromid. Silbernitrat wird sofort zu Silber reduziert.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium im April 1911.

### 172. G. Jantsch und A. Ohl:

#### Zur Kenntnis der Verbindungen des Dysprosiums.

(Eingegangen am 22. April 1911.)

Bis jetzt waren nur wenige Verbindungen des Dysprosiums bekannt. Zum Zwecke von Atomgewichtsbestimmungen stellten G. Urbain und M. Dementitroux<sup>2)</sup> das Dysprosiumsulfat,  $Dy_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ , dar. Durch Einwirkung von Schwefelchlorür und Chlor auf Dysprosiumoxyd wurde von F. Bourion<sup>3)</sup> das wasserfreie Chlorid,  $DyCl_3$ , erhalten, und in ähnlicher Weise konnte derselbe Forscher<sup>4)</sup> das wasserfreie Bromid,  $DyBr_3$ , darstellen. Von G. Urbain und G. Jantsch<sup>5)</sup> wurden dann noch das Dysprosiumnitrat,  $Dy(NO_3)_3 + 5H_2O$ , und das Chlorid,  $DyCl_3 + 6H_2O$ , beschrieben.

<sup>1)</sup> Unterläßt man das Erwärmen, so ist das aus der ätherischen Lösung des Diäthylzinnns durch den Luftsauerstoff gebildete Diäthylzinnnoxid zinn-säurehaltig.

<sup>2)</sup> G. Urbain und M. Dementitroux, C. r. **143**, 598 [1906].

<sup>3)</sup> F. Bourion, C. r. **145**, 62 [1907]; A. ch. [8] **20**, 547 [1910].

<sup>4)</sup> F. Bourion, C. r. **145**, 243 [1907].

<sup>5)</sup> G. Urbain und G. Jantsch, C. r. **146**, 127 [1908].