

### C. Cramer. — Untersuchungen über das Stibamyl und seine Verbindungen.

(Vorgetragen den 12. Mai 1851.)

Von Herrn Prof. Löwig veranlasst, unter seiner Leitung eine Untersuchung über das Stibamyl vorzunehmen, auf dessen Existenz man nach der Entdeckung des Stibaethyls mit ziemlicher Sicherheit schliessen konnte, theile ich hier in Kürze die Resultate der Arbeit mit.

Das Stibamyl entsteht ganz analog mit dem Stibaethyl und Stibmethyl bei der gegenseitigen Einwirkung von Antimonkalium und Jodamyl.

Das Antimonkalium wurde erhalten durch anfangs schwaches, dann allmählig verstärktes aber nicht zu heftiges Glühen gleicher Theile Weinstein und Antimon.

Das Jodamyl, wie es sich bei der gemeinsamen Einwirkung von Jod und Phosphor auf Amylgeist bildet, wurde durch wiederholtes Waschen mit einem Gemenge gleicher Theile Weingeist und Wasser von der phosphorigen Säure, einem Theile Jodwasserstoffsäure und dem unzersetzten Amylgeist und durch nachheriges Schütteln mit Quecksilberoxyd auch von den letzten Spuren von Jodwasserstoffsäure befreit. Um einem zu grossen Verlust an Jod vorzubeugen, liess man, sobald sich eine reichliche Quantität Jodwasserstoffsäure entwickelt hatte, jedesmal das Ganze etwa 24 Stunden lang in einer zugepflöpften Flasche stehen, damit die Säure auf den noch unzersetzten Amylgeist einwirken könne. Die Zersetzung war auf diese Weise ungefähr am dritten Tage vollständig.

Eine zweimalige Destillation über Chlorcalcium diente dazu, das Wasser und Jodquecksilber, welches sich zum

Theil in Jodamyl löst, zu entfernen<sup>\*)</sup>). Da in höherer Temperatur, und somit gegen das Ende der Operation hin leicht wieder Wasser aus der Verbindung mit Chlorcalcium entweicht, so ist eine fractionirte Destillation nothwendig.

Das specielle Verfahren bei der Darstellung des Stibamyls ist, wenige Modificationen abgerechnet, dasselbe wie beim Stibäthyl (siehe die Abhandlung I. über das Stibäthyl von den Herren Prof. Löwig und Schweizer). Da das Stibamyl erst in sehr hoher Temperatur flüchtig ist, so hat man besonders auf kleine Kölbchen zu sehen. Wegen der unbedeutenden Differenz der Siedpunkte des Stibamyls und Jodamyls ist es unnütz, das überschüssige Jodamyl jedesmal vorher in eine besondere Vorlage abzudestilliren; sondern man fängt die verschiedenen unreinen Destillate alle in Einem Kölbchen, von der Art, wie die zur Bildung des Stibamyls angewendeten, auf und unterwirft das Ganze, mit pulverisirtem Antimonkalium und etwas Quarzsand vermenget, später einer fractionirten Destillation.<sup>\*\*)</sup> Da bei der Verdampfung des Stibamyls weit weniger Wärme latent wird als beim Jodamyl, so zeigt die Wärme der Destillationsröhre an, wann das zum Auffangeu des Produktes bestimmte Fläschchen gewechselt werden muss. So lange nämlich die Röhre heiss ist, geht fast bloss Jodamyl über, fängt sie aber an kälter zu werden, so kommt reines Stibamyl.

---

<sup>\*)</sup> Bemerkenswerth ist auch noch, dass das Jodquecksilber, welches dabei entsteht, sowohl in der gelben als rothen Modification heraus krystallisirt, und dass die gelben Krystalle selbst Wochen lang unverändert bleiben.

<sup>\*\*)</sup> Eine krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung  $Sb Am_2, Jd$ , ähnlich dem Jodstibmethylum, entsteht dabei nicht.

Das Stibamyl ist eine wasserhelle, ziemlich dünne Flüssigkeit, von unangenehmem, zwiebelartigem und zum Husten reizenden Geruche, ähnlich wie das Stybäthyl und Stibmethyl. Das spez. Gewicht beträgt 1,0587; der Siedepunkt und das specifische Gewicht der Dämpfe konnten nicht bestimmt werden. Das Stibamyl löst sich in Aether und Weingeist leicht, dagegen in Wasser nicht auf.

Auch das Stibamyl raucht an der Luft, obwohl lange nicht so stark wie das Stibaethyl, und bildet eine durchsichtige, firnissartige; nachher festwerdende Masse von bitterm Geschmack. Eine Selbstentzündung findet dabei nicht Statt, ungeachtet dass die Temperaturerhöhung noch ziemlich beträchtlich ist. Das Stibamyl verbindet sich begierig mit den Haloiden, auch mit Schwefel; doch wird es von dem Stibaethyl und Stibmethyl an positiven Eigenschaften weit übertroffen.

#### Analysis des Stibamyls.

Die vollständige Verbrennung geht auch bei Anwendung von reinem Kupferoxyd ohne Zusatz von chlorsaurerem Kali leicht von Statten; auch ist die Vorsicht, das Kölbchen in einem Raum voll Kohlensäure mit der Substanz zu füllen, hier nicht nothwendig. (Leider besitzen die Resultate dieser Analyse, wie die der meisten übrigen, nicht die gewünschte Genauigkeit. Man möge dies damit entschuldigen, dass es meistens sehr schwierig war sich völlig reines Material zu verschaffen, da, wie es scheint, fast alle hieher gehörigen Verbindungen flüchtig sind, die geringen Quantitäten aber, die mir zur Untersuchung zu Gebote standen, keine weitläufige Reinigung erlaubten.

#### 1.

0,452 Gramm Substanz gaben:

0,849 Kohlensäure,  
0,398 Wasser,

mithin:

51,10 % Kohlenstoff,  
9,73 % Wasserstoff.

2.

0,428 Gramm Substanz gaben:  
0,798 Kohlensäure,  
0,375 Wasser,

mithin:

50,93 % Kohlenstoff,  
9,81 % Wasserstoff.

Die Formel für das Stibamyl ist daher:  $\text{Sb Am}_3$ ,  
denn  $\text{SbC}_{30}\text{H}_{33}$  enthalten:

52,63 % Kohlenstoff,  
9,65 % Wasserstoff.

### Verbindungen des Stibamyls.

Auch das Stibamyl vereinigt sich mit 2 Atomen Jod, Brom, Chlor, und ohne Zweifel auch Sauerstoff. Die Verbindungen mit den Haloiden sind sämtlich Flüssigkeiten.

#### I. Jodstibamyl ( $\text{St Am}_3$ ) $\text{Jd}_2$ .

Behandelt man die ätherische Lösung des Stibamyls genau so lange mit kleinen Quantitäten von Jod, als die jedesmal eintretende Färbung wieder verschwindet, so entsteht Jodstibamyl. Versetzt man hierauf die Flüssigkeit mit Weingeist, worin die Jodverbindung schwer löslich ist, so scheidet sie sich in demselben Masse aus, als der Aether verdunstet. Sie wird durch Chlorcalcium entwässert und stellt dann eine schwerflüssige, fast farb-

lose, schwachgelbliche Flüssigkeit, von unangenehmem Geruche dar.

### Analyse des Jodstibamyls.

#### 1. Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes.

Wegen der Schwerflüssigkeit der Substanz konnte bei der Elementaranalyse kein Kölbchen angewendet werden. Eine abgewogene Quantität wurde in einem kleinen Becherglas mit Kupferoxyd gemengt und so in die Verbrennungsröhre gebracht, welche vorn mit reinem Kupfer aufgefüllt wurde, um das bei der Verbrennung frei werdende Jod zurückzuhalten.

0,260 Gramm Substanz gaben:

0,302 Kohlensäure,

0,134 Wasser,

mithin:

31,7 % Kohlenstoff,

5,8 % Wasserstoff.

Durch Berechnung nach der Formel  $(\text{SbC}_{30}\text{H}_{33})\text{Jd}_2$  findet man:

100 Theile Jodstibamyl enthalten:

30,2 % Kohlenstoff,

5,5 % Wasserstoff.

#### 2. Jodbestimmung.

Das Jod wurde aus der ätherisch-weingeistigen Lösung des Jodstibamyls durch salpetersaures Silberoxyd gefällt und aus dem erhaltenen Jodsilber berechnet.

0,574 Gramm Substanz gaben:

0,470 Jodsilber,

mithin:

44,2 % Jod.

Nach der Formel  $(Sb Am_3) Jd_2$  ergaben sich:

42,6 % Jod.

Ohne Zweifel! enthielt dieses Jodstibamyl noch Jodamyl, woraus sich der Ueberschuss von Jod leicht erklärt.

## II. Bromstibamyl $(Sb Am_3) Br_2$

Behandelt man das Stibamyl auf dieselbe Weise, wie oben mit Brom statt Jod, so entsteht Bromstibamyl. Wascht man dasselbe mehrmals mit Weingeist und befreit es durch Chlorcalcium vom Wasser, so kann es völlig rein erhalten werden. Es stellt dann eine schwerflüchtige und ziemlich schwerflüssige, gelbliche Flüssigkeit dar und besitzt einen unangenehmen, zum Husten reizenden Geruch.

### Analyse des Bromstibamyls.

#### 1. Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.

Eine gewisse Menge wurde in ein Kölbchen gebracht und gewogen, im Uebrigen wie bei der Jodverbindung verfahren.

0,426 Gramm Substanz gaben:

0,553 Kohlensäure,

0,265 Wasser,

mithin:

35,4 % Kohlenstoff,

6,92 % Wasserstoff.

Nach der Berechnung enthält die Verbindung

35,8 % Kohlenstoff,

6,57 % Wasserstoff.

#### 2. Brombestimmung.

Das Brom wurde aus der ätherisch-weingeistigen