

3 Theile krystallisirte Borsäure und 2 Theile Holzkohle wurden innig gemischt und in einem Porcellantiegel zu starker Rothgluth erhitzt, das so hergestellte Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle diente zu den Versuchen.

Versuch 1. Das Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle wurde in einer Atmosphäre von Stickstoff bei gewöhnlichem Druck 15 Minuten lang zu heller Rothgluth erhitzt, der Glührückstand mit überhitzten Wasserdämpfen in einer glühenden Porcellanröhre zersetzt, das gebildete Ammoniak colorimetrisch bestimmt.

0.010 g Ammoniak bildete sich entsprechend 0.014 g Borstickstoff.

Versuch 2. Das Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei 25 Atmosphären 15 Minuten lang zu heller Rothgluth erhitzt. Der Glührückstand wie oben behandelt.

0.013 g Ammoniak bildete sich entsprechend 0.019 g Borstickstoff.

Versuch 3. Das Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei 66 Atmosphären Druck 15 Minuten lang zu heller Rothgluth erhitzt.

Der Glührückstand ergab:

0.022 g Ammoniak bildete sich entsprechend 0.032 g Borstickstoff.

Die Versuche zeigen, dass unter übrigens gleichen Umständen mit zunehmendem Druck die Bildung des Borstickstoffs eine grössere wird.

559. Alfred Delisle und Georg Lagai: Ueber *m*-Phenetol-sulfosäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

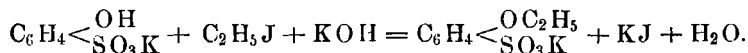
Die äussere Veranlassung zu dieser kleinen Untersuchung der *m*-Phenetolsulfosäure lag in der Darstellung von *m*-Phenetolsulfhydrat, welche dem Einen von uns zur Ausdehnung seiner Versuche über Ketosulfidverbindungen erwünscht war. Von den Phenetolsulfosäuren sind bisher die Ortho- und Para-Verbindung durch Kekulé¹⁾ bekannt geworden, welcher dieselben aus den entsprechenden Phenolsulfosäuren durch Einwirkung von Kalihydrat, Jodäthyl und Alkohol erhalten hatte.

Zu unseren Versuchen diente reines, trockenes *m*-phenolsulfosaures Kalium (K berechnet 16.2 pCt.; gefunden 15.9 pCt.). Davon wurden je 25 g in 15 ccm Wasser gelöst und nach dem Einschmelzen mit den

¹⁾ Kekulé, Z. 1867 S. 200.

berechneten Mengen von Kalihydrat und Jodäthyl unter Zusatz von 15 g Alkohol in Glasröhren circa 5 Stunden auf 150—170° erhitzt.

Die Umsetzung erfolgt quantitativ nach der Gleichung:



Das *m*-phenetolsulfosaure Kalium resultirt dabei in Form von weichen, glänzenden Blättchen.

m-Phenetolsulfosäurechlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array}\right.$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das rohe Kaliumsalz (jodkaliumhaltig) als dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, stellt nach der Entjodung durch schweflige Säure und Waschen mit Wasser eine hellgelb gefärbte schwere Flüssigkeit dar, die mit Aether übergossen nach einiger Zeit krystallisirt.

Das reine Chlorid schmilzt bei 38° und krystallisirt leicht aus Aether in harten, schwach gelb gefärbten Nadeln. Es löst sich auch in Chloroform und Benzol leicht auf, etwas schwieriger in Alkohol.

Analyse:

0.2000 g Chlorid lieferten 0.1322 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.10	16.26 pCt.

m-Phenetolsulfosäureamid, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}\right.$, schmilzt bei 131°. Es wird leicht erhalten durch Uebergiessen des fein pulverisirten Chlorids mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol. Selbst in heissem Wasser schwer löslich, krystallisirt es daraus beim Erkalten in langen, weissen Nadeln. Es löst sich in Alkohol, wie auch in Aether.

m-Phenetolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}\right.$. Das Chlorid der Säure zersetzt sich mit Wasser selbst bei hoher Temperatur nur sehr schwer. Es musste längere Zeit mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180—200° erhitzt werden, um vollständig in die Säure übergeführt zu werden. Letztere schied sich nach dem Einengen ihrer Lösung zur Syrupconsistenz und etwa 4 wöchentlichem Stehen derselben im Exsiccator in massiven, farblosen, äusserst zerfliesslichen Krystallen ab. Dieselben sind ebenso leicht in Alkohol als in Wasser löslich und konnten wegen ihrer hygroskopischen Beschaffenheit nicht analysirt werden.

m-Phenetolsulfosaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_3\text{K} \end{array}\right. + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in harten, oktaëderförmigen Krystallen, aus heissem, verdünntem Alkohol dagegen in flachen, langen, seidenglänzenden Nadeln, die an der Luft sofort trüb

werden. Für $C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix} O \\ SO_3 \end{smallmatrix}C_2H_5\right\rangle + H_2O$, H_2O berechnet 6.94 pCt., gefunden 6.80 pCt., K berechnet 15.41 pCt., gefunden 15.19 pCt.

m-Phenetolsulfosaures Baryum, $(C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix} O \\ SO_3 \end{smallmatrix}C_2H_5\right\rangle)_2Ba + 4H_2O$, aus der freien Säure durch Neutralisation mit Barytwasser dargestellt, wird aus einer concentrirten, wässerigen Lösung in Form von weichen, seideglänzenden Nadeln erhalten, die an der Luft getrocknet 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Für $(C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix} O \\ SO_3 \end{smallmatrix}C_2H_5\right\rangle)_2Ba + 4H_2O$, H_2O berechnet 11.70 pCt., gefunden 11.40 pCt., Ba berechnet 23.04 pCt., gefunden 22.94 pCt.,

m-Phenetolsulfosaures Calcium, $(C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix} O \\ SO_3 \end{smallmatrix}C_2H_5\right\rangle)_2Ca + 3H_2O$, wurde dargestellt aus der freien Säure und Calciumcarbonat. Es ist, wie das Baryumsalz, leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in dünnen, wasserhellen Tafeln.

Für $(C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix} O \\ SO_3 \end{smallmatrix}C_2H_5\right\rangle)_2Ca + 3H_2O$, H_2O berechnet 10.90 pCt., gefunden 11.40 pCt., Calcium berechnet 8.05 pCt., gefunden 7.75 pCt.

m-Phenetolsulphydrat, $C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix} O \\ SH \end{smallmatrix}C_2H_5\right\rangle$. Das Chlorid der Säure wird in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach und nach eingetragen. Die Reduction desselben ist mit lebhafter Wärmeentwicklung verbunden. Die Ausbeute an Sulphydrat ist nahezu quantitativ. Dasselbe wird mit Wasserdämpfen überdestillirt, abgehoben und nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium für sich destillirt. Es siedet bei 238—239°. Mit Wasserdämpfen ist es nicht so sehr leicht flüchtig. Mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt, färbt es sich zunächst gelb, dann roth und schliesslich schlägt die Färbung durch grün in ein hübsches tiefblau über. Sein Geruch erinnert an den des Thiophenols, ist aber bei weitem nicht so intensiv als dieser.

Karlsruhe, im November.

Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.