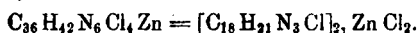


0.1733 g Sbst.: 0.8594 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1791 g Sbst.: 0.1310 g AgCl. — 0.1850 g Sbst.: 0.0195 g ZnO. — 0.1618 g Sbst.: 15.5 ccm N (16°, 745 mm).



Ber. C 56.44, H 5.48, N 10.96, Cl 18.5, Zn 8.54.

Gef. » 56.56, » 5.24, » 10.96, » 18.1, » 8.47.

Will man ein zinkreies Präparat herstellen, so löst man das noch feuchte, rohe Zinkdoppelsalz (aus 4 g Acridon, s. o.) in 500 ccm warmem Wasser, filtriert und versetzt bei 30–35° mit soviel verdünnter Salpetersäure, bis eine filtrierte Probe auf Zusatz von Salpetersäure nicht mehr getrübt wird.

Man läßt dann erkalten, löst in kochendem Wasser, versetzt nochmals mit wenig Salpetersäure, kühlt ab, filtriert. Schließlich wird aus Wasser, ohne Zusatz von Salpetersäure, umkrystallisiert.

Krystallinisches, grün- bis messingglänzendes, braunrotes Pulver, das sich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigäther leicht löst; in Äther ist es unlöslich; konzentrierte Schwefelsäure löst mit oranger Farbe; (alle übrigen Eigenschaften siehe beim Zinkdoppelsalz).

Tannierte Baumwolle und Seide wird in feurig-rosaroten Tönen angefärbt. Der Farbstoff ist außerordentlich intensiv und vollkommen alkalibeständig.

0.1774 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.0938 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 22.9 ccm N (19°, 749 mm).

(C₁₈H₂₁N₄O₄)₂. Ber. C 63.30, H 6.04, N 16.20.

Gef. » 62.88, » 5.92, » 16.59.

249. O. Fischer und E. Hepp: Zur Kenntnis der Fluorescein-methyläther.

(Eingegangen am 29. Mai 1913.)

Seit unseren Versuchen über die Fluorescein-methyläther¹⁾ sind diese Körper von anderer Seite mehrfach studiert worden. Besonders geben uns zwei Untersuchungen Veranlassung, auf diese Substanzen zurückzukommen. Zunächst die Arbeiten von Hrn. H. von Liebig »Über Fluorescein«²⁾, worin im 3. Kapitel (Bd. 86, 486) den Fluorescein-äthern eine ausführliche Besprechung gewidmet ist, dann die Arbeit der HHrn. Kehrman und Dengler³⁾, worin die Methylierung des Fluorescein-methylesters mit Dimethylsulfat in heißer Nitrobenzol-

¹⁾ B. 26, 2236 [1893]; 27, 2790 [1894]; 28, 397 [1895].

²⁾ J. pr. [2] 85, 111; 86, 472 [1912].

³⁾ B. 42, 870 [1909].

Lösung beschrieben ist. Was zunächst die letztere Arbeit von Kehrman und Dengler anbetrifft, so werden darin zwei Dimethyläther des Fluoresceins beschrieben und zwar ein farbiger vom Schmp. 176° und ein farbloser vom Schmp. 197°. Kehrman und Dengler haben nun übersehen, daß dieser letztere Dimethyläther schon längst bekannt ist und von uns zuerst durch Methylierung des Fluorescein-anilids und Spaltung der Dimethyl-Verbindung dieses Körpers gewonnen wurde. Was den gefärbten Körper (Schmp. 176°) anbetrifft, so ist es uns beim Nacharbeiten der Versuche von Kehrman und Dengler nicht gelungen, ein solches ziegelrot gefärbtes Produkt zu erhalten, vielmehr ging die von uns unter genauer Einhaltung der Bedingungen, unter denen Kehrman und Dengler arbeiteten, gewonnene rote Substanz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigäther in den uns wohlbekanntem orangerot gefärbten Dimethyläther vom Schmp. 208° über. Der Schmelzpunkt dieses von uns zuerst¹⁾ erhaltenen Produkts hängt sehr vom sorgfältigen Trocknen und der Reinheit der Substanz ab, sonst findet man ihn beträchtlich niedriger. Scharf wird der Schmelzpunkt häufig erst, wenn man die Substanz schmilzt und wieder erstarren läßt. H. von Liebig hat schlimme Erfahrungen gemacht mit der Darstellung dieses Methyläthers mit Jodmethyl und Alkali nach unserer Methode.

Er fand, daß »manche Methylierungen gar keine oder sehr schlechte Ausbeuten« gaben und betrachtet als Ursache der Mißerfolge das Vorhandensein von Metallteilchen im käuflichen Fluorescein. Erst als v. Liebig Silberoxyd zusetzte, hörten die Unregelmäßigkeiten in der Ausbeute auf. Aber auch dann erhielt er an Dimethyläther aus 30 g Fluorescein nur 14—15 g Ausbeute, während wir früher eine fast quantitative Ausbeute erhalten hatten.

v. Liebig hätte sich diese schlimmen Erfahrungen sparen können, wenn er von gut gereinigtem Fluorescein ausgegangen wäre. Wir reinigten es stets durch die bekannte farblose Diacetylverbindung (Schmp. 200°), die man sehr leicht im größeren darstellen kann. Durch ihr Verseifen erhält man ein Ausgangsmaterial von einwandfreier Beschaffenheit. Methyliert man solches Fluorescein mit Jodmethyl und Alkali, dann ist auch ohne Zusatz von Silberoxyd eine sehr befriedigende Ausbeute an den Dimethyläthern zu erhalten. Durch Verseifen des dabei als Hauptprodukt gewonnenen Dimethyläthers vom Schmp. 208° hatten wir früher (l. c.) einen Monomethyläther vom Schmp. 262° gewonnen, von dem wir angaben, daß er »beinahe farblos« oder »kaum gefärbt« sei. Da wir aber einen schwachen, gelblichen Stich nicht von der Substanz wegbekommen

¹⁾ B. 28, 397 [1895].

konnten, ließen wir die Frage noch offen, ob der Körper der Lactonmethyläther oder ein chinoider gefärbter Äther sei. Wir machten aber am Schluß unserer Abhandlung darauf aufmerksam, daß es sich hierbei verhalten könne wie beim Phenolphthalein, das bekanntlich im freien Zustande als Lacton, in den gefärbten Salzen chinoid aufgefaßt wird. Auch der von uns erhaltene, nahezu farblose Fluoresceinmonomethyläther gab stark gelb gefärbte Lösungen in Alkalien. v. Liebig verseifte nun denselben Dimethyläther (208°) statt mit wäßrigem mit alkoholischem Kali und erhielt hierbei einen vollkommen farblosen Körper vom Schmp. 256—257°. Er beschreibt diese Substanz als den Methyl-lactonäther des Fluoresceins. Dabei wird jedoch übersehen, daß diese Substanz nach der eigenen Analyse von Liebig gar kein reiner Methyl-lactonäther sein kann, da die »Zahlen viel besser auf ein Dimethyl- als auf ein Monomethyl-Derivat stimmen« und »vielleicht durch Eintritt eines Äthylalkohol-Restes zu erklären sind«. Hätte v. Liebig, um diese Äthylierung zu vermeiden, statt mit äthylalkoholischem Kali mit methylalkoholischem Kali verseift, so würde er unseren Monomethyläther (262°) erhalten haben. Wir haben diese Substanz neuerdings ebenfalls vollkommen farblos erhalten, so daß sie den wirklichen Methyl-lactonäther des Fluoresceins vorstellt. Das Verseifen mit methylalkoholischem Kali statt mit wäßriger Kalilauge hat insofern Vorteil, als dabei der Monomethyläther etwas leichter vollkommen farblos erhalten wird. Um die von v. Liebig betonte Neigung des Fluoresceins zu polymolekularen Verbindungen, besonders in alkalischen Lösungen, zusammenzutreten, zu vermeiden, haben wir dann noch eine Methylierung des Fluoresceins in kalter, ätherischer Lösung mit Diazomethan nach v. Pechmann durchgeführt, dabei aber dieselben Dimethyläther erhalten wie durch Jodmethyl in alkalischer Lösung.

Experimentelles (mitbearbeitet von Hrn. cand. chem. G. W. Hoffmann). Was zunächst die Darstellung des reinen Fluoresceins anbetrifft, so kochten wir je 30 g technisches Fluorescein mit 130 g Acetanhydrid während 1—1½ Stunden. Die anfangs rote Lösung wurde nach und nach hellgelb und schied nach längerem Stehen (über Nacht) fast immer ca. 31 g, krystallisierte jedoch noch gelbgefärbte Diacetylverbindung ab. (Einimpfen beschleunigt übrigens die Krystallisation sehr und empfiehlt sich auch, wenn die Lösung durch Übersättigung nichts abscheidet.) Man saugte die gelben Krystalle ab und wusch sie mit absolutem Alkohol, wobei sie schon fast farblos werden. Zur weiteren Reinigung kann man entweder aus Eisessig umkrystallisieren oder, wie A. Baeyer¹⁾ angibt, die Eisessig-Lösung in Alkohol eingießen. So erhält man die Diacetyl-Verbindung rein vom

¹⁾ A. 183, 13 [1876].

Schmp. 200° Diese Diacetylverbindung wurde mit überchüssigem alkoholischen Kali gekocht, bis die Verseifung vollständig war; dann wurde das Fluorescein durch Zusatz von Essigsäure und Wasser in gelben Flocken ausgefällt, die man entweder auf Ton trocknete oder mit Äther ausschüttelte.

Ein so dargestelltes gelbes Fluorescein ist auch nach der Ansicht von H. v. Liebig¹⁾ monomolekular. Dies war also das Ausgangsmaterial für unsere Versuche.

Fluorescein-monomethylester. Da wir feststellen wollten, was dieser rote Carboxylester bei der weiteren Methylierung gibt, haben wir ihn sowohl nach dem alten Verfahren von Feuerstein und Jean Wallach²⁾ aus Fluorescein, Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure als auch nach dem neueren besseren Verfahren von H. v. Liebig aus Fluorescein, Methylalkohol und rauchender Salzsäure dargestellt. Die Reinigung geschah in beiden Fällen nach gleicher Methode, indem der rohe Ester in Natriumcarbonatlösung mit Kohlensäure behandelt wurde. Der dabei ausfallende rotgelbe Körper wird nach dem Auswaschen mit Wasser dunkelrot. Er wurde aus Methylalkohol-Benzol umkrystallisiert und schmolz nach beiden Methoden, dargestellt bei 281—282°. Die früheren Darsteller Feuerstein und Wallach geben den Schmp. 252° an. Da beide Methoden denselben Körper liefern, so liegt seitens der ersten Darsteller wahrscheinlich ein Irrtum durch Schreibfehler vor. Der Fluorescein-monomethylester schmilzt also, wie H. v. Liebig angibt, bei 282° einerlei, ob man ihn mit Schwefelsäure oder Salzsäure darstellt. Er bildet aus Benzol-Methylalkohol umkrystallisiert dunkelrote Tafeln oder flache Prismen.

Überführung des Fluorescein-methylesters in die Dimethylfluoresceine.

Diese geschah in folgender Weise.

5 g Ester in 80 g Methylalkohol gelöst, wurden mit 1 Mol. Kalilauge versetzt und nun mit 6 g Jodmethyl 2—3 Stunden zum gelinden Sieden an gutwirkenden Rückflußkühler erhitzt, dann setzte man noch 2—3 g Jodmethyl zu und kochte noch 1 Stunde. Die anfangs dunkelbraunrote Lösung war nun bedeutend hellerfarbig geworden. Man goß in Wasser und machte alkalisch, wobei sich feine orangefarbene Flocken abschieden, die sich nach Zusatz von Kochsalz zusammenballten und dann leicht zu filtrieren waren. Die Menge der alkalienlöslichen Substanz betrug nach dem Auswaschen und Trocknen 4 g.

Man krystallisierte aus Essigester und etwas Methylalkohol um und erhielt so schöne orangerote, meist zu Krusten vereinigte Prismen,

¹⁾ J. pr. [2] 86, 473, 474.

²⁾ B. 34, 2641 [1901].

die nach scharfem Trocknen bei 140° den Schmp. 208° zeigten und sich als identisch erwiesen mit dem zuerst von uns (l. c.) aus Fluorescein gewonnenen Dimethyläther¹⁾.

0.1308 g Sbst.: 0.3514 g CO₂, 0.0545 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₅. Ber. C 73.3, H 4.4.

Gef. > 73.27, > 4.66.

Aus der letzten Essigester Mutterlauge der roten Krusten schied sich auch eine kleine Menge (0.2 g) des farblosen Dimethyl-lacton-äthers ab, der nach der Reinigung den bekannten Schmp. 198° zeigte.

Dieselben Resultate wurden auch erzielt, als man den Monomethylester des Fluoresceins (282°) nach dem Verfahren von Kehrman und Dengler mit Methylsulfat in Nitrobenzollösung behandelte, wobei die Aufarbeitung der Substanzen genau nach den Angaben von Kehrman und Dengler geschah. Auch hier wurde der gefärbte Dimethyläther vom Schmp. 208° sowie der farblose in Tafeln krystallisierende Dimethyläther vom Schmp. 197—198° erhalten.

Es gelang uns nicht, die von Kehrman und Dengler beschriebene Substanz vom Schmp. 176—177° zu erhalten.

Darstellung der Fluorescein-dimethyläther nach dem Verfahren von uns mit Alkali und Jodmethyl (l. c.). Da H. v. Liebig nach diesem Verfahren schlechte Ausbeuten erhielt (s. Einleitung), so haben wir Versuche darüber nochmals aufgenommen namentlich auch mit Rücksicht darauf, ob auch hier, wie wir früher, angegeben haben, nur ein Äther entsteht oder mehrere²⁾. Wir verfahren dabei durchaus nach unserer früheren Darstellungsmethode.

30 g gereinigtes Fluorescein wurden mit 200 g Methylalkohol und 10 g zerkleinertem Ätzkali solange erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten war. Dann ließ man auf 30—40° erkalten, setzte 30 g Jodmethyl zu und erhitzte nun 4—5 Stunden am guten Rückflußkühler unter einigen Zentimetern Quecksilberdruck zum gelinden Sieden. Die anfangs dunkelbraune Lösung war nun bedeutend heller geworden (hellbraun), enthielt aber noch beträchtliche Mengen unvollständig methylierter Produkte; daher wurden abermals 2 g Kalilauge zugegeben, erst aufgeköcht und nun 7—8 g Jodmethyl zugefügt. Dann kochte man noch 1—2 Stunden und wiederholte, falls noch beträchtliche Mengen alkalilöslicher Produkte vorhanden waren, den Zusatz von etwas Alkali und Jodmethyl. Behandelt man das Fluorescein in dieser Weise mit Kalilauge und Jodmethyl, so entzieht sich nur wenig Substanz der vollkommenen Methylierung, was mit den Konzentrationsverhältnissen zusammenhängt.

¹⁾ Die Substanz scheidet sich auch zuweilen in zarten hellrotgelben Nadeln ab, besonders wenn man die Methylalkohollösung rasch abkühlt.

²⁾ Vergl. die Anmerkung von R. Nietzki, B. 30, 175 [1897].

Man goß nun die hellbraune Lösung in 2 l 2-prozentiger Natronlauge und saugte den roten alkali-unlöslichen Niederschlag ab, der nach dem Trocknen 26 g wog. Aus dem alkalischen Filtrat fällte Essigsäure nur etwa noch 2—3 g eines Gemenges, das nach dem Verhalten gegen Natriumbicarbonat aus unverändertem Fluorescein und Monomethyl-fluorescein bestand. Wenigstens ließen sich aus 3 g dieses Gemisches durch abermaliges Behandeln mit Kalilauge und Jodmethyl noch ca. 2 g Dimethyläther (Schmp. 208°) gewinnen. Wir waren also durchaus berechtigt von einer nahezu quantitativen Ausbeute an alkali-unlöslichem Produkt in unserer früheren Arbeit zu sprechen¹⁾.

Wir krystallisierten das Rohprodukt auch diesmal aus Essigäther um und gewannen aus 23 g desselben bei der ersten Krystallisation 17 g reinen gefärbten Dimethyläther (208°).

Aus der Mutterlauge krystallisierten nach geeigneter Konzentration noch etwa 2 g derselben Substanz aus, dann schieden sich bei weiterem Eindampfen der Lösung neben den roten Krystallen auch unter dem Mikroskop als beinahe farblos zu erkennende feine Nadeln ab, die meist büschelförmig vereinigt waren. Wir dampften daher die letzte Mutterlauge zur Trockne und unterwarfen das Gemisch der von Kehrman und Dengler angegebenen Trennungsmethode. Wir schüttelten also die ätherische Lösung des Gemisches zunächst mit 2-prozentiger Salzsäure aus, wobei der gefärbte Dimethyläther vom Schmp. 208° als salzsaure Verbindung in Lösung geht, dann wurde die zurückbleibende Ätherlösung mit 30-prozentiger Salzsäure mehrere Male ausgeschüttelt. Der hierbei in Lösung gegangene Dimethyläther fiel nach dem Verdünnen mit Wasser in hellgelben Flocken aus, die durch Reinigen aus Benzol und Äther (oder Petroläther) in schönen farblosen Tafeln vom Schmp. 198° erhalten wurden (Ausbeute 0.5—0.6 g).

Dieser Äther war identisch mit dem farblosen, von uns zuerst erhaltenen Dimethyl-fluorescein.

0.1361 g Sbst.: 0.3672 g CO₂, 0.0566 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₅. Ber. C 73.3, H 4.4.

Gef. » 73.6, » 4.6.

Es entsteht also neben dem gefärbten Dimethyläther auch immer etwas farbloser Dimethyl-lactonäther, was wir früher übersehen hatten.

¹⁾ H. v. Liebig erhielt, indem er von ungereinigtem technischen Fluorescein ausging und unvollständig methylierte, eine schlechte Ausbeute an alkali-unlöslichem (s. Einleitung), dafür aber beträchtliche Mengen von alkali-löslichem Produkt, aus dem er eine Anzahl kompliziert zusammengesetzter Substanzen isoliert hat. Ob diese einheitlich sind, erscheint mindestens zweifelhaft, da das Analysenmaterial hierzu durchaus noch nicht ausreicht. Formeln wie »Tetramolekularer Methyläther«, (C₂₀H₁₂O₅)₂C₂₁H₁₄O₅, müssen denn doch besser begründet werden, als durch die Analyse. Wir konnten diese Körper nicht nachkontrollieren, da man beim Arbeiten nach unserem Verfahren fast gar kein alkali-unlösliches Produkt erhält und sehen daher von einer Diskussion ab.

Methylierung des Fluoresceins mit Diazomethan.

8 g des wie oben angegeben gereinigten Fluoresceins wurden mit Äther aufgenommen und in diese kalte ätherische Lösung das aus 12 ccm Nitrosomethylurethan nach v. Pechmanns Vorschrift gewonnene Diazomethan eingeleitet. Die Ätherlösung trübt sich alsbald unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung eines gelbroten Niederschlags. Man ließ nach dem Einleiten des Diazomethans so lange stehen, bis die Stickstoffabscheidung aufhörte, versetzte die Masse im Scheidetrichter mit Sodalösung und schüttelte gut aus, bis sich eine weiter zugesetzte Natriumcarbonatlösung nicht mehr färbte; dann wusch man mit Wasser nach und filtrierte den soda-unlöslichen Niederschlag wog nach dem Trocknen 4 g. Aus der ätherischen Lösung wurden durch Abdestillieren des Lösungsmittels noch ca. 1 g desselben Produkts gewonnen.

Es wurde aus Essigester und etwas Methylalkohol umkrystallisiert; dabei schieden sich die charakteristischen krustenartig vereinigten orangeroten Prismen ab, die nach dem Trocknen bei 140° den Schmelzpunkt ca. 200° zeigten, nach dem Schmelzen und Wiedererstarren aber genau bei 208° schmolzen. Die Substanz ist also identisch mit dem gefärbten chinoiden Dimethyl-fluorescein.

0.1871 g Sbst.: 0.5050 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₅. Ber. C 73.3, H 4.4.

Gef. » 73.6, » 4.5.

Aus der stark konzentrierten Mutterlauge wurde auch hier etwas (0.4 g) farbloser Dimethyl-lactonäther vom Schmp. 197—198° gewonnen und durch Vergleich identifiziert. Wie bereits früher erwähnt, sind diese Methylierungen mit Diazomethan in kalter neutraler Lösung deshalb von besonderer Bedeutung, weil hierbei kaum an eine Polymerisation gedacht werden kann, vielmehr müssen, da das angewandte gelbe Fluorescein monomolekular ist, auch die beiden Dimethyläther vom Schmp. 208° und 198° monomolekular sein.

Verseifung des gefärbten Fluorescein-dimethyläthers (Schmp. 208°) mit methylalkoholischer Kalilauge (siehe Einleitung).

14 g Dimethyläther, 150 g Methylalkohol und 15 g KOH wurden etwa ³/₄ Stunden gekocht. Beim Eingießen in Wasser blieb alles gelöst. Die aus dieser Lösung mit Essigsäure gefällten gelben Flocken wurden abgesaugt und sorgfältig mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und mit 100 ccm Äther und 50 ccm Essigäther kalt digeriert, wobei eine graugelbe Masse zurückblieb¹⁾. Diese wurde in Aceton und etwas Benzol gelöst und solange Petroläther zugefügt, bis Trübung entstand.

Nach längerem Stehen krystallisierten nun feine, farblose, sternförmig angeordnete Nadeln aus, die mit Benzol gewaschen wurden

¹⁾ Siehe H. v. Liebig, J. pr. [2] 68, 505.

(wäscht man mit Alkohol, so färben sich die Krystalle gelb). Diese farblosen Nadelchen zeigten zunächst den früher für den schwachgefärbten Monomethyl-äther angegebenen Schmp. 262°, der aber nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 265—266° heraufging (unkorr.).

0.1555 g Sbst.: 0.4145 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₅. Ber. C 72.8, H 4.0.

Gef. » 72.7, » 4.4.

Dieser Äther ist also der Monomethyl-fluorescein-lacton-äther.

Wird diese Substanz mit Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung weiter methyliert, so entsteht als Hauptprodukt der farblose Dimethyläther vom Schmp. 197—198°.

4 g Substanz wurden mit 50 g Nitrobenzol zum Sieden erhitzt, bis Lösung eingetreten war; dann ließ man auf 120° abkühlen, setzte 2 g Methylsulfat zu und erhitzte einige Minuten zum Sieden, bis der erst entstandene gelbliche Niederschlag gelöst war. Man ließ hierauf auf 40—50° abkühlen und brachte die Masse mit 300 ccm Äther unter gleichzeitigem Zusatz von 200 ccm 2-prozentiger Natronlauge zusammen. Diese letztere extrahiert unveränderten Monomethyläther. Die ätherische Nitrobenzolschicht wurde nun mehrere Male mit 2-prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt bis nichts mehr in Lösung ging.

Aus dieser Lösung in verdünnter Salzsäure fällte Natriumcarbonat etwa 0.3 g einer roten Substanz, die nach dem Reinigen bei 208° schmolz und demgemäß also identisch mit dem gefärbten Dimethylfluorescein ist.

Die nur noch schwach gelbgefärbte ätherische Lösung wurde darauf wiederholt mit 30-prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt, bis sich die Salzsäure nur noch wenig färbte. Aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure fällte Wasser gelblich weiße Flocken (2 g), die aus Benzol unter Zusatz von Äther (oder Petroläther) in schönen farblosen Tafeln vom Schmp. 197—198° erhalten wurden. Der farblose Methylfluorescein-lactonäther geht also der Hauptsache nach in den farblosen Dimethyl-lactonäther über.

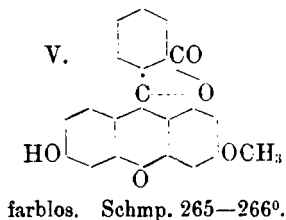
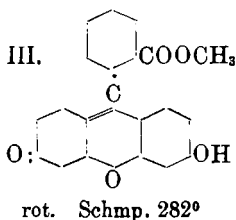
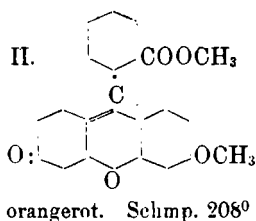
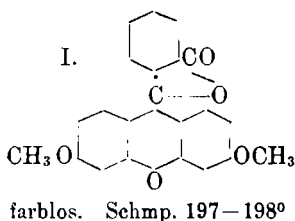
0.1416 g Sbst.: 0.3798 g CO₂, 0.0579 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₅. Ber. C 73.3, H 4.4.

Gef. » 73.1, » 4.5.

Zusammenfassung der Resultate. Die von uns früher und jetzt gewonnenen Resultate zeigen, daß bei der Methylierung von gereinigtem Fluorescein, einerlei ob man kalt und neutral mit Diazomethan oder heiß mit Alkali und Jodmethyl oder endlich in der Hitze mit Dimethylsulfat methyliert, die gleichen Dimethylfluoresceine entstehen. Da das angewandte Fluorescein nach den Mo-

lekulargewichtsbestimmungen die einfache Formel besitzt, so folgt ein Gleiches für diese beiden Äther (I und II).



III entsteht beim Behandeln von Fluorescein mit Methylalkohol und Schwefelsäure oder Salzsäure. Es läßt sich durch weiteres Methylieren in I und II überführen, muß also ebenfalls monomolekular sein. Dasselbe gilt vom farblosen Methyl-lactonäther (IV), der durch Spalten von II gebildet wird und durch Methylieren hauptsächlich in I übergeht.

Erlangen und Höchst a. M.

250. Alfred Stock und Kurt Friederici:

Borwasserstoffe. II. Ein neuer Borwasserstoff, B_2H_6 . — Schwefelkohlenstoff-Kühlbad zur Konstanthaltung einer Temperatur von -112.0°

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 29. Mai 1913.)

In der ersten Abhandlung¹⁾ war bereits (S. 3562) mitgeteilt worden, daß sich der gasförmige Borwasserstoff B_4H_{10} (Sdp. 16°) bei längerem Aufbewahren unter Volumenvermehrung und Bildung flüssiger und fester Borwasserstoffe zersetzt. Wir haben inzwischen den Verlauf dieses Zerfalles näher studiert und zunächst die gasförmigen Reaktionsprodukte untersucht. Sie bestehen aus Wasserstoff und einem neuen, bei -87° siedenden Borwasserstoff B_2H_6 ,

¹⁾ Stock und Massenez, B. 45, 3539 [1912].