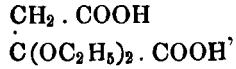


Die letztere Säure ist auch aus dem Einwirkungsproduct von Natriumäthylat auf symmetrischen Dibrombernsteinäthylester vom Schmp. 58° gewonnen worden. Dieses Product besteht zu etwa 80 pCt. aus unsymmetrischem Diäthoxybernsteinester und zu 20 pCt. aus Aethoxymaleïn- oder Fumarester. Bei der Verseifung desselben mit alkoholischem Natron entsteht aus beiden Estern das Natriumsalz einer Diäthoxybernsteinsäure von der Constitution



welche Säure beim längeren Stehen im Vacuum oder rasch beim Erhitzen auf 100° durch Aetherverlust in Oxalessigsäure übergeht. Auch aus dem sogenannten Aethoxyfumarsäureäther von Nef¹⁾ entsteht bei der Verseifung mit alkoholischem Natron nicht direct Oxal-essigsäure, wie es dieser Chemiker meinte, sondern zunächst durch Addition Diäthoxybernsteinsäure. Hiermit werden einige sonst schwer verständliche Angaben von Nef erklärt.

Gänzlich verschieden von obiger Reaction ist das Resultat der Einwirkung von Essiganhydrid auf Phenylpropiolsäure, indem neben Anhydridbildung in diesem Fall Kohlenstoffpolymerisation stattfindet. Die entstehende, bei 253° schmelzende Verbindung besitzt die Zusammensetzung des Phenylpropiolanhydrids, bildet indessen das Anhydrid einer nur in ihren Salzen existirenden Säure, eine Eigenschaft, welche scheinbar eine dreifache Polymerisation der Phenylpropiolsäure ausschliesst und die Auffassung der Verbindung als Anhydrid einer zweibasischen Säure sehr wahrscheinlich macht. Bei der Reduction des Körpers in alkalischer Lösung wird eine Säure von der Zusammensetzung der Truxillsäuren gebildet, die aber verschieden ist von den von Liebermann beschriebenen Säuren.

Tufts College, Mass. U. S. A.

499. Hg. Frey: Eine neue Bildungsweise von Nickelkohlenoxyd.

(Eingegangen am 12. October.)

Bekanntlich wird der Diäthylester der Oxalsäure durch Einwirkung von Natrium zum grössten Theile nach folgender Gleichung zerlegt:



Lässt man nun diese Reaction in Gegenwart von Halogenverbindungen des Nickels vor sich gehen, so ist die Möglichkeit vorhanden, auf diese Weise zu dem von Mond, Langer und Quincke²⁾ auf anderem Wege dargestellten Nickelcarbonyl zu gelangen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 226.

²⁾ Journal of the Chemical Society 1890, 749.

Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Man kommt sowohl mit Nickelbromür, wie mit Nickelchlorür zum Ziele, während sich Nickeljodür als nicht geeignet erwies. Nothwendig ist nur, dass die beiden ersten Verbindungen in durchaus wasserfreiem Zustande angewandt werden. Da jedoch beide Salze in Oxalester unlöslich und schwerer als dieser sind, sich also auf dem Boden des Reactionsgefässes befinden werden, während das leichte Natrium auf dem Ester schwimmt, so ist es nur durch Einhaltung besonderer Bedingungen möglich, einen gleichmässigen Verlauf der Reaction zu erzielen. Nach vielen Versuchen erwies sich folgendes Verfahren als das beste:

Man übergiesst in einem Kolben mit rundem Boden völlig trockenes, fein gepulvertes NiCl_2 oder NiBr_2 mit Ligroin und fügt dann Natrium in Schrotform hinzu. Auf den Kolben setzt man mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens einen Tropftrichter und ein schräg aufsteigendes Ableitungsrohr, das in einer Entfernung von ca. 30—40 cm wieder senkrecht nach unten gebogen ist und durch einen andern doppelt durchbohrten Stopfen in eine Vorlage mündet, die man zur Kühlung in ein Gefäss mit kaltem Wasser stellt. In der anderen Durchbohrung des Stopfens befindet sich ein Rohr zur Ableitung des Gases. Statt dieser Vorrichtung den Entwicklungskolben mit einem Rückflusskühler zu verbinden, empfiehlt sich nicht, da dann der gesammte gebildete Kohlensäureester mit dem verdichteten Ligroin wieder zurückfliesst und dadurch die Flüssigkeit im Entwicklungsgefäss bald so verdünnt, dass die Reaction allmählich erlahmt. Nachdem man dieses in ein Wasserbad gesetzt hat, das man auf 90°C . erhitzt, lässt man langsam aus dem Tropftrichter den Oxalester zufließen. Es entwickelt sich dann sofort ein stetiger Strom von Gas, der der Hauptsache nach aus Kohlenoxyd besteht, dem das Nickelcarbonyl in geringer Menge beigemischt ist. Die Anwesenheit des letzteren erkennt man sofort an dem eigenthümlichen Geruch, sowie an der charakteristischen weissen, grünesäumten Flamme, mit der das Gas brennt; noch deutlicher aber, wenn man die Ableitungsrohre mit der Bunsenflamme erhitzt. Es scheidet sich dann sofort an der erwärmten Stelle ein glänzender Metallspiegel von Ni aus.

Fährt man mit der Flamme langsam die Röhre entlang, so gelingt es leicht, die ganze Länge derselben mit einem glänzenden Metallspiegel zu überziehen. Die Gegenwart von Nickelcarbonyl ist hierdurch unwiderleglich bewiesen, jedoch ist die Menge desselben so gering, dass sich auf diese Bildungsweise eine praktische Darstellungsmethode nicht gründen lässt. Versucht man aus dem Gasgemenge auf die von Mond, Quincke und Langer¹⁾ angegebene Weise das Nickelcarbonyl abzuscheiden, so verdichtet sich nichts, ein Beweis

¹⁾ A. a. O.

dafür, dass der Gehalt des Kohlenoxyds an Nickelcarbonyl noch nicht 5 pCt. betragen kann. Denn soviel enthält noch das Kohlenoxyd, das bei dem Mond'schen Verfahren nach der Condensation des Nickelcarbonyls im Gasometer aufgefangen wird. Wollte man daher die von mir angegebene Bildungsweise zur Darstellung benutzen, so müsste man das Gas erst durch ein Lösungsmittel für Nickelcarbonyl, wie Benzol, Alkohol etc. leiten, es dann hieraus durch Erhitzen wieder entbinden, um es durch den Condensationsapparat zu leiten.

In der Vorlage des Apparates sammelt sich eine aus Kohlensäure-ester und Ligroïn bestehende Flüssigkeit an, die noch Nickelcarbonyl gelöst enthält. Erhitzt man sie vorsichtig in einem nicht über 60° C. heissen Wasserbade, so entweicht dasselbe unzersetzt. Ueber diese Temperatur hinaus erwärmt findet aber eine plötzliche Zersetzung des noch gelösten Gases statt, wobei sich das Nickel in Form eines schwarzen Pulvers ausscheidet.

Die gewonnenen Resultate regten mich zu der Hoffnung an, dass es auf diesem Wege möglich sein würde, zur Darstellung von Carbonylverbindungen anderer Metalle zu gelangen. Sie ging leider nicht in Erfüllung. Denn alle dahinzielenden Versuche, die in der mannigfachsten Weise vorgenommen wurden, ergaben ein negatives Resultat. Selbst bei Eisen, für das Mond und Quincke¹⁾ mit Sicherheit die Existenz einer Carbonylverbindung nachgewiesen haben, versagten sie, trotzdem durch den Umstand, dass Eisenchlorid in Aether löslich ist, die Möglichkeit geboten war, das Natrium auf eine in Lösung befindliche Halogenverbindung einwirken zu lassen.

Leipzig, Oktober 1895.

500. Hg. Frey: Neue Bildungsweisen und Darstellungsmethoden von Triphenylcarbinol.

(Eingegangen am 12. October.)

Die in vorstehender Abhandlung geschilderte Bildungsweise von Nickelcarbonyl legte den Versuch nahe, die Carbonylgruppe $\cdot\text{CO}\cdot$ in gleicher Weise an organische Radicale anzulagern, indem man die Zersetzung²⁾ des Diäthylxalesters durch Natrium in Gegenwart von organischen Halogenverbindungen vor sich gehen lässt. Einige vorläufige Versuche zeigten jedoch bald, dass die Reaction, wenn man das Ausgangsmaterial in unverdünntem Zustand anwendet und den Process durch äussere Wärmezufuhr einleitet, eine so tiefgehende ist, dass man wenig Hoffnung hatte, den gesuchten Körper auf diesem

¹⁾ Diese Berichte 24, 224.