

ergibt sich zwar bereits mit Sicherheit aus der Bildungsweise, ließ sich aber auch durch die folgende Analyse bestätigen:

0.1449 g Subst.: 0.4466 g CO_2 , 0.2097 g H_2O .

C_8H_{18} . Ber. C 84.21, H 15.79.

Gef. » 84.05, » 16.08.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Harvard-University, Cambridge (Mass., U. S. A.).

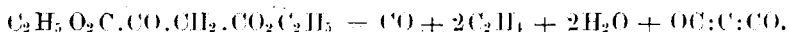
8. November 1906.

51. Otto Diels und Georg Meyerheim: Über das Kohlensuboxyd (II).

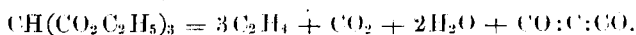
[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Januar 1907.)

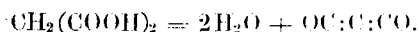
In einer ersten Mitteilung über Kohlensuboxyd¹⁾ haben O. Diels und B. Wolf die Darstellung dieser Verbindung aus Malonsäure-diäthylester beschrieben. Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß sich auch andere Ester der Malonsäure, z. B. der Dimethyl-, Dibenzyl- und Diphenylester, durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd in Kohlensuboxyd überführen lassen. Der Oxalessigester erfährt die gleiche Umwandlung, indem er in bekannter Weise Kohlenoxyd abspaltet:



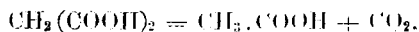
Endlich sei angeführt, daß auch der Methenyltricarbonester²⁾ in derselben Weise reagiert:



Interessanter indessen erscheint die Tatsache, daß die freie Malonsäure selbst durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Kohlensuboxyd verwandelt werden kann:



Freilich findet neben dieser Umsetzung unter den Versuchsbedingungen die bekannte Spaltung der Malonsäure in Kohlendioxyd und Essigsäure statt:



so daß zwei Reaktionen mit einander konkurrieren. Nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen scheint der Zerfall der Malonsäure im letzterwähnten Sinne stets begünstigt zu sein, doch lassen sich ohne Schwierigkeit etwa 10—12 pCt. der Theorie an reinem Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 689 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **214**, 32 [1882].

suboxyd gewinnen. Diese Methode ist zudem in experimenteller Beziehung bequemer als das Verfahren aus dem Ester, so daß wir nunmehr für unsere Versuche ausschließlich Malonsäure als Ausgangsmaterial benutzen.

Die Kohlensäure, die bei dieser Darstellungsmethode stets in reichlicher Quantität entsteht, läßt sich vom Kohlensuboxyd leicht trennen, und auch die Essigsäure ist kein störendes Nebenprodukt, denn sie wird meist durch das Phosphorpenoxyd vollständig in andere Verbindungen verwandelt. Von diesen läßt sich mitunter eine geringe Quantität Essigsäureanhydrid isolieren; gewöhnlich indessen geht auch dieses in andere Substanzen über, die im Phosphorpenoxyd zurückbleiben. Es gelang uns zwar nicht, aus diesem Rückstande definierte Verbindungen zu isolieren, doch konnten wir durch besondere Versuche feststellen, daß sich beim Erhitzen von Essigsäure oder Essigsäureanhydrid mit Phosphorpenoxyd in recht einfacher Weise Dehydracetsäure gewinnen läßt. Die letztere dürfte daher auch bei der Kohlensuboxyddarstellung aus Malonsäure entstehen, aber unter den Versuchsbedingungen weiteren Metamorphosen anheimfallen.

Zur schärferen Charakterisierung des Kohlensuboxydes wurde sein Schmelzpunkt und das spezifische Gewicht im flüssigen Zustande bestimmt. Ersterer liegt bei etwa -107° ; das letztere wurde bei 0° zu 1.11 gefunden.

Eingehend wurde die Erscheinung der Selbstzersetzung des Kohlensuboxyds studiert.

Bereits in der ersten Mitteilung wurde darauf hingewiesen, daß die Verbindung nur bei niederer Temperatur beständig ist und bereits bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb eines Tages in eine rotschwarze, amorphe Substanz übergeht.

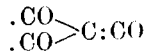
Bei einer großen Zahl von Versuchen hat sich herausgestellt, daß diese Umwandlung, sofern sie bei möglichst niedriger Temperatur ($0-15^{\circ}$) verläuft, zu einem Polymeren, resp. einem Gemisch von Polymeren des Kohlensuboxyds führt.

Bei höherer Temperatur dagegen, oder — was auf dasselbe hinauskommt — bei Verarbeitung größerer Mengen von Kohlensuboxyd, ist die Temperatursteigerung, die mit dem Übergang der flüssigen in die feste Modifikation verbunden ist, so bedeutend, daß sekundäre Zersetzungserscheinungen auftreten. Diese führen unter Bildung gasförmiger Produkte, unter denen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd sicher vorhanden sind, zu einem Rückstand, dessen Zusammensetzung je nach der Umwandlungstemperatur schwankt. Da Kohlenoxyd und Kohlendioxyd abgespalten werden, so muß er natürlich stets mehr Kohlenstoff enthalten als Kohlensuboxyd. Doch würde

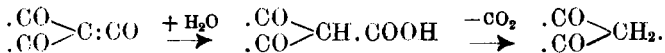
nichts verfehlter sein, als lediglich aus seiner Zusammensetzung auf das Vorliegen sauerstoffärmerer Kohlenstoffoxyde zu schließen. Wir sind vielmehr der Ansicht, daß es sich in diesem Rückstande um ein kompliziertes Gemisch handelt, in dem möglicherweise noch andere Kohlenstoffoxyde in polymerer Form vorhanden sind.

Wird das bei niederer Temperatur dargestellte Polymere $(C_3O_2)_x$ erhitzt, so findet eine offenbar kompliziert verlaufende Reaktion statt. Es entstehen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Kohlensuboxyd nebeneinander, letzteres in ziemlich bedeutender Menge. Der Rückstand besteht, selbst wenn bis zur Rotglut erhitzt worden ist, nicht aus Kohle, sondern hat die Zusammensetzung eines sehr sauerstoffarmen Kohlenstoffoxyds. Diese vier Produkte, die drei Gase und der feste Rückstand, lassen sich ohne Schwierigkeit erkennen und charakterisieren; dagegen möchten wir uns ausdrücklich die Entscheidung darüber vorbehalten, ob bei dieser Reaktion nicht vielleicht noch ein anderes, einheitliches Oxyd des Kohlenstoffs gebildet wird.

Das Polymere des Kohlensuboxyds ähnelt seiner monomolekularen Muttersubstanz in seinen Anhydrideigenschaften. Es läßt sich durch Wägen leicht verfolgen, daß die Substanz an der Luft außerordentlich schnell Wasser anzieht und innerhalb kurzer Zeit eine verhältnismäßig bedeutende Menge davon aufnimmt. Als bald indessen läßt sich auch eine Abspaltung von Kohlensäure wahrnehmen. Noch deutlicher werden diese Erscheinungen bei Behandlung des Polymeren mit kaltem Wasser. Es löst sich darin unter Erwärmung zu einer eosinroten Flüssigkeit auf, während gleichzeitig Kohlendioxyd entweicht. Es liegt nahe, diese Erscheinungen unter Annahme einer Gruppierung:



im polymeren Kohlensuboxyd in folgender Weise zu deuten:



Doch wollen wir diese Ansicht nicht eher definitiv vertreten, als bis sie durch weitere experimentelle Argumente gestützt wird.

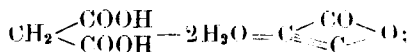
Dagegen möchten wir schließlich die Frage nach der Konstitution des Kohlensuboxyds mit wenigen Worten berühren.

In der ersten Mitteilung haben wir die Formel $\text{OC}:\text{C}:\text{CO}$ als wahrscheinlichsten Ausdruck für ein Oxyd C_3O_2 von den Eigenschaften des Kohlensuboxyds aufgestellt.

Hr. A. Michael¹⁾ hat eine andere Meinung geäußert. Es erscheint ihm theoretisch einleuchtender, daß die Alkoholabspaltung aus

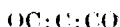
¹⁾ Diese Berichte **39**, 1915 [1906].

Malonester (oder die Wasserabspaltung aus Malonsäure) nicht symmetrisch, sondern asymmetrisch verläuft:



und er ist daher überzeugt, daß Kohlensoxyd kein Dioxoallen, sondern ein Lacton der β -Oxypropionsäure ist. Wir vertreten die Anschauung, daß sich auf chemischem Wege eine positive Entscheidung nur schwierig wird treffen lassen, und auch mit theoretischen Spekulationen wird man bei einer derartig einfach zusammengesetzten Verbindung sehr vorsichtig sein müssen.

Wir sind der Ansicht, daß gewisse Eigenschaften des Kohlensoxyds, vor allem seine physikalischen Konstanten die von uns vertretene Formel



befürworten.

Die Analogie mit dem Nickeltetracarbonyl, auf die bereits früher hingewiesen worden ist, sei nochmals betont und nachdrücklich hervorgehoben, daß für diese Substanz die direkte Verknüpfung mehrerer Carbonylgruppen mit einem Metallatom außer Frage steht¹⁾.

Als besondere Stütze für unsere Auffassung will uns der bei $+7^\circ$ liegende Siedepunkt des Kohlensoxyds erscheinen. Selbst wenn man sich über die Schwierigkeit hinwegsetzt, daß das Kohlensoxyd nach Michaels Behauptung als β -Lacton mit dreifacher Bindung erscheint, eine Körperklasse, von der bisher kein Vertreter existiert, so sind doch folgende Überlegungen unabweisbar.

Die Propionsäure siedet bei 144° , und eine β -Oxypropionsäure müßte bei wesentlich höherer Temperatur sieden, vorausgesetzt, daß sie überhaupt unzersetzt flüchtig ist. Es ist nun die Frage, welcher Siedepunkt ihrem Lacton, sofern ein solches existenzfähig ist, zukommen müßte. Es ist schwierig, hierüber bei dessen eigentümlicher Zusammensetzung C_3O_2 eine bestimmte Voraussage zu machen. Daß aber eine Depression des Siedepunktes bis auf $+7^\circ$ stattfinden soll, ist ohne Analogie und unwahrscheinlich.

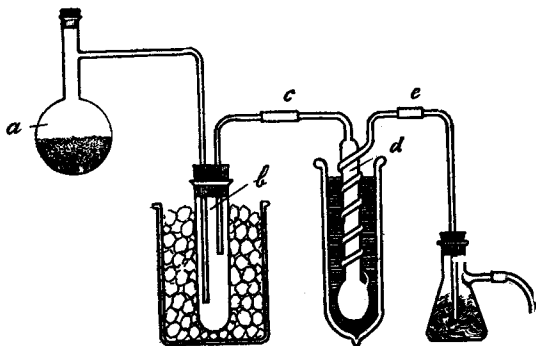
Trotzdem werden wir uns bemühen, durch ein eingehendes Studium des Kohlensoxyds, vor allem durch die Bestimmung weiterer physikalischer Konstanten diese Frage auf experimentellem Wege zu entscheiden, da uns der Weg der Spekulation gerade bei einer so einfachen Verbindung ungangbar erscheint.

¹⁾ Mond, Langer und Quinke, Chem. News **62**, 97.

Kohlensuboxyd, $OC:O:CO$.

Zur Darstellung des Kohlensuboxyds nach dem neuen Verfahren bedient man sich zweckmäßig des beistehend abgebildeten Apparates:

20 g reine und möglichst fein gepulverte Malonsäure werden mit 200 g Phosphorpentoxyd in eine größere, absolut trockne Pulverflasche geschüttet und durch längeres, kräftiges Schütteln innig mit-



einander gemischt. Hierauf füllt man die Mischung so schnell wie möglich durch einen weiten Metalltrichter in den Kolben *a* ein, den man sofort mit einem gut passenden Gummistopfen verschließt. Hierauf wird die Vorlage *b* durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, die Vorlage *d* durch flüssige Luft abgekühlt und der gesamte Apparat mit Hilfe der von E. Fischer und C. Harries beschriebenen Luftpumpe¹⁾ auf etwa 0.1—0.2 mm Druck evakuiert. Sobald dieses Vakuum erreicht ist, taucht man den Kolben *a* in ein vorher auf 140—150° angeheiztes Ölbad, dessen Temperatur man während der Dauer des Versuches auf dieser Höhe erhält. Die Reaktionsmasse färbt sich vom Rande her hellgelb, wird allmählich dunkler und nimmt schließlich eine tiefbraune Farbe an, wobei sich eine Gasentwicklung deutlich beobachten läßt. Nach Beendigung der letzteren — nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden — unterbricht man den Versuch und trennt die Vorlage *d* von dem Apparate. Den Gummischlauch *c* verschließt man durch einen Quetschhahn und verbindet das offene Ende der Vorlage bei *e* mit einem langen, in der Mitte zu einer Kugel erweiterten U-Rohr, das in eine Kältemischung von -40° (aus Alkohol und flüssiger Luft) eintaucht.

Die Vorlage *d* enthält eine große Menge einer festen, weißen Masse, die aus festem Kohlendioxyd und Kohlensuboxyd besteht. Es ist zweckmäßig, die Verflüchtigung der Kohlensäure möglichst langsam zu bewirken, da sonst viel Kohlensuboxyd unkondensiert mit fortgerissen wird. Am besten ist es, die Vorlage *d*, solange noch feste

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2158 [1902].

Kohlensäure in ihr vorhanden ist, in ein leeres Weinhold'sches Gefäß einzutauchen. Die Entfernung der Kohlensäure dauert dann allerdings mehrere Stunden, doch ist die Ausbeute an Kohlensuboxyd erheblich besser.

Sobald sich in der Vorlage nur noch Flüssigkeit befindet, entfernt man das Weinhold'sche Gefäß und läßt das Kohlensuboxyd bei gewöhnlicher Temperatur in die gekühlte Vorlage absieden. Die Ausbeute beträgt 1.45 g, also 12 pCt. der Theorie. So dargestellt, ist die Substanz durch eine kleine Quantität gelöster Kohlensäure verunreinigt, die für viele Versuche kaum in Betracht kommen dürfte. Wir haben indessen festgestellt, daß es keine Schwierigkeiten bereitet, das Kohlensuboxyd völlig davon zu befreien, indem man das einmal rektifizierte Produkt, dessen Gewinnung soeben beschrieben worden ist, noch ein- bis zweimal destilliert, hierbei die erste Portion des Destillates verwirft und die Kondensation durch eine Kältemischung von -20° (Eis und Kochsalz) bewirkt. — Wegen der experimentellen Durchführung der Analyse verweisen wir auf die erste Abhandlung.

0.2809 g Sbst.: 0.5413 g CO_2 , 0.0037 g H_2O .

C_3O_2 . Ber. C 52.94, H —
Gef. » 52.56, » 0.15.

Die Schmelzpunktsbestimmung wurde mit Hilfe eines vorher auf seine Richtigkeit geprüften Pentanthermometers ausgeführt, das in reines und auch während der Bestimmung vor Luftfeuchtigkeit geschütztes Kohlensuboxyd eintauchte. Als Badflüssigkeit diente Pentan (für Thermometer: Kahlbaum), das durch flüssige Luft in geeigneter Weise abgekühlt wurde.

Es zeigte sich, daß das Kohlensuboxyd beim Eintauchen in das gekühlte Bad zu einer aus großen, strahligen Krystallen bestehenden Masse erstarrt, die bei etwa -107 bis -108° schmilzt.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde reines Kohlensuboxyd mit Hilfe einer Glascapillare in ein auf -20° abgekühltes Glasgefäß von der beistehend abgebildeten Form überdestilliert, bis es etwa 1—2 cm hoch in dem engen Halse stand. Hierauf wurde das Gefäß in Eiswasser gebracht, an der verjüngten Stelle abgeschmolzen und mit einem feinen Diamanten die Höhe des Flüssigkeitsmeniscus markiert. Nach der Bestimmung des Gewichtes wurde es in üblicher Weise mit dem gleichen Volumen Wasser von 0° verglichen und daraus das spezifische Gewicht berechnet. Es ergab sich:

$$d_0^0 = 1.11.$$

Der aus 9 Bestimmungen gefundene Mittelwert betrug 1.1118, doch möchten wir für unsere Bestimmungen vorläufig keinen größeren Grad von Genauigkeit als auf zwei Dezimalen beanspruchen.



Selbstersetzung des Kohlenoxyds.

Sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie in der Wärme wird Kohlenoxyd in eigentümlicher Weise verändert. Leitet man es durch ein mehrfach verjüngtes Glasrohr und erhitzt dieses an den verjüngten Stellen, so schlägt sich alsbald ein in der Durchsicht brauner, metallisch glänzender Spiegel ab, der die größte Ähnlichkeit mit Arsen spiegeln hat. Es ist bis jetzt noch nicht untersucht worden, ob dieser Beschlag aus reinem Kohlenstoff besteht oder noch sauerstoffhaltig ist. Berücksichtigt man indessen die große Analogie mit dem Nickelcarbonyl, so dürfte die Anschauung, daß hier ein Kohlen Spiegel vorliegt, nicht unwahrscheinlich sein. Bei sehr tiefer Temperatur scheint Kohlenoxyd völlig haltbar zu sein, allein bereits bei 0° beobachtet man bisweilen innerhalb einiger Tage die Umwandlung in das früher erwähnte, rotschwarze Produkt. Mitunter gelingt indessen bei 0° diese Metamorphose nicht, so daß es den Anschein erweckt, als ob sehr geringfügige Verunreinigungen die Umwandlung erheblich beschleunigen. Sicher läßt sich diese bewirken, wenn man Kohlenoxyd 1—2 Tage bei ca. 15—17° aufbewahrt. Zahlreiche Analysen, die mit derartigen Produkten angestellt wurden, haben den Beweis erbracht, daß es sich — sofern nur jede Temperaturerhöhung bei der Darstellung vermieden wird — wirklich um ein polymeres Kohlenoxyd (oder ein Gemisch von Polymeren) handelt:

0.1115 g Sbst.: 0.2140 g CO₂, 0.0077 g H₂O. — 0.0955 g Sbst.: 0.1835 g CO₂, 0.0067 g H₂O. — 0.1502 g Sbst.: 0.2898 g CO₂, 0.0048 g H₂O.

(C₃O₂)_x. Ber. C 52.94. H —

Gef. » 52.34, 52.40, 52.62, » 0.77, 0.78, 0.35.

Bei allen Analysen wurde zuviel Wasserstoff gefunden. Dies hat seinen Grund in der ganz außerordentlichen Hygroskopizität des polymeren Kohlenoxyds. Läßt man das fein zerriebene und abgewogene Präparat an der Luft liegen, so beobachtet man während der ersten Stunden eine rapide Zunahme des Gewichtes, die auf eine Aufnahme von Wasser zurückzuführen ist. Dann aber läßt sich wieder eine Gewichtsabnahme konstatieren, die auf einer Kohlen säureabgabe beruht. Hiermit steht im Einklang, daß beim Übergießen des polymeren Kohlenoxyds mit wenig kaltem Wasser lebhaftere Erwärmung und Abspaltung von Kohlendioxyd stattfindet.

Ganz anders sind die Erscheinungen, wenn die Umwandlung des Kohlenoxyds bei erhöhter Temperatur vor sich geht. Dieser Fall tritt in erster Linie dann ein, wenn sich größere Mengen (1—3 g) Kohlenoxyd ziemlich plötzlich polymerisieren. Die mit diesem Vorgang verbundene Temperaturerhöhung ist sehr groß und bewirkt, daß die intermediär wohl entstehenden Polymeren unter Abspaltung gasförmiger Produkte, vor allem Kohlenoxyd, zersetzt werden.

Sehr oft wird hierbei der Druck in den zur Aufbewahrung und Umwandlung des Kohlenoxyds dienenden Einschlußrohren so bedeutend, daß diese zertrümmert werden.

Je nach der Höhe, bis zu der während des Umwandlungsprozesses sich die Temperatur erhebt, schwankt der Kohlenstoffgehalt des außer den Gasen vorhandenen Rückstandes. Er ist vermutlich sehr kompliziert zusammengesetzt und wird vielleicht aus einem Gemisch verschiedenartiger polymerer Kohlenstoffoxyde bestehen.

Verhalten des polymeren Kohlenoxyds beim Erhitzen.

Etwa 1—2 g polymeres Kohlenoxyd werden in einem passenden Fraktionierkölbchen aus Jenaer Glas, das mit einer kleinen, durch flüssige Luft gekühlten Vorlage verbunden ist und durch die Wasserstrahlpumpe evakuiert wird, mit freier Flamme bis zur Rotglut erhitzt.

Am rapiden Sinken des Vakuums bei Beginn des Erhitzens erkennt man das Auftreten von Gasen, die durch flüssige Luft bei 11 mm Druck nicht kondensierbar sind und wahrscheinlich aus Kohlenoxyd bestehen. Nach Beendigung des Versuches wird die Vorlage, die mit einer reichlichen Menge einer weißen Masse erfüllt ist, losgelöst und zunächst mit einem Gefäß mit ätherischer Anilinlösung, dann mit einem Kölbchen verbunden, das mit Barytwasser beschickt ist.

An der im letzteren alsbald auftretenden reichlichen Fällung erkennt man die Entstehung nicht merkblicher Quantitäten von Kohlensäure. Nachdem sich diese aus der Vorlage verflüchtigt hat, hinterbleiben etwa 5—6 Tropfen einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des Kohlenoxyds besitzt. Beim vorsichtigen Anwärmen mit der Hand gerät sie ins Sieden und destilliert in die Anilinlösung hinein. Diese erstarrt alsbald zu einem Brei weißer Krystalle, die, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, bei 223° schmelzen und aus Malonanilid bestehen.

Beim Erhitzen des polymeren Kohlenoxyds werden also nebeneinander erhalten: Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Kohlenoxyd, und es erscheint uns nicht ausgeschlossen, daß vielleicht noch andere Kohlenstoffoxyde hierbei auftreten.

Der Rückstand bildet eine schwarze, kohleartige Masse, die bei der Analyse folgende Werte ergab:

0.1732 g Subst.: 0.5344 g CO₂, 0.0146 g H₂O.
Gef. C 84.15, H 0.94.

Essigsäureanhydrid und Phosphorpentoxyd.

Bildung von Dehydracetsäure.

20 ccm Essigsäureanhydrid werden zum Sieden erhitzt und 5—7 g Phosphorpentoxyd schnell eingetragen. Hierbei findet eine lebhaft

Reaktion statt: das Pentoxyd färbt sich augenblicklich braun, und die Flüssigkeit nimmt gleichfalls eine dunkle Farbe an. Nach fünf Minuten langem Kochen wird der Versuch unterbrochen, das Gemisch in Eis gekühlt und nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde von der schwarzen, schmierigen Masse abgessen.

Verarbeitet man 10 Portionen, also 200 ccm Essigsäureanhydrid, in dieser Weise und vereinigt die abgessenen Anteile, so beträgt das Gesamtgewicht der Flüssigkeit nur etwa 140—150 g, da ein erheblicher Teil des Essigsäureanhydrids beim Eintragen des Phosphorpentoxyds abdestilliert.

Die dunkelbraune Flüssigkeit wird mit Tierkohle gründlich durchgeschüttelt, filtriert, dann im Vakuum bei etwa 50° stark konzentriert und schließlich im Vakuumexsiccator über Natronkalk weiter eingeeengt. Nach mehreren Stunden hat sich eine nicht sehr erhebliche Menge einer braunen Schmiere abgeschieden, von der man die Flüssigkeit durch Dekantieren trennen muß.

Beim weiteren Eindunsten erscheinen schöne Krystalle, die schließlich die Flüssigkeit breiartig erfüllen, und deren Gewicht nach dem Abfiltrieren und Trocknen 0.7 g beträgt. Beim vorsichtigen Vermischen des Filtrats mit Wasser findet abermals eine reichliche Krystallabscheidung statt (1.2 g), so daß die Gesamtausbeute 1.9 g beträgt. Zur Reinigung wurde die Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, aus dem sie in schönen, weißen, drusenförmig angeordneten Prismen herauskommt.

0.1228 g Sbst.: 0.2562 g CO₂, 0.1228 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.1, H 4.76.
Gef. » 56.9, » 4.93.

Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Verbindung von 108° und schmilzt bei 109—110°.

Analyse, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften beweisen ihre Identität mit Dehydracetsäure.