

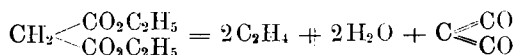
## 22. Otto Diels und Paul Blumberg: Über das Kohlen- suboxyd.

(III. Mitteilung<sup>1)</sup>.)

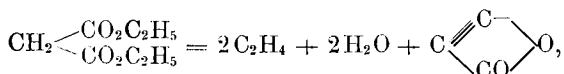
[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar 1908.)

Die Bildung des Kohlensuboxyds aus Malonester ist theoretisch in verschiedener Weise gedeutet worden. Während O. Diels und B. Wolf<sup>2)</sup> hierbei einen symmetrischen Reaktionsverlauf annahmen:



und demgemäß für das Kohlensuboxyd die Formel eines Dioxoallens zugrunde legten, äußerte A. Michael<sup>3)</sup> eine andere Anschauung. Nach seiner Ansicht ist es wahrscheinlicher, daß der Übergang von Malonester in Kohlensuboxyd asymmetrisch stattfindet:



so daß dem letzteren die Struktur eines  $\beta$ -Oxypropionsäurelactons zukäme.

Dieser Annahme fehlte jegliche experimentelle Begründung, und auch im übrigen konnte sie keinen Anspruch auf große Wahrscheinlichkeit erheben. Denn wenn sich auch die chemischen Eigenschaften des Kohlensuboxyds nach beiden Formeln erklären lassen, so erweckt doch, wie O. Diels und G. Meyerheim<sup>4)</sup> hervorgehoben haben, der außerordentlich niedrige Siedepunkt der Verbindung (+ 7°), sowie ihre leichte Entstehung aus der freien Malonsäure lebhaftes Bedenken gegen die Michael'sche Formel. Natürlich sind auch diese Gegenargumente nicht von entscheidender Bedeutung, da man bei einer Substanz von so eigenartiger Zusammensetzung über den Siedepunkt nichts völlig Sicheres aussagen kann.

Dagegen durfte man erwarten, daß in der Ermittlung der Molrefraktion und -dispersion ein Mittel gegeben sei, um die schwebende Frage auf experimenteller Basis einwandfrei zu lösen. Wir verdanken

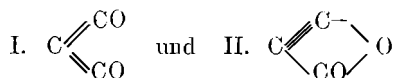
<sup>1)</sup> Der Kgl. Preussischen Akademie der Wissenschaften, die dem einen von uns die Mittel zur Beschaffung größerer Mengen völlig reiner Malonsäure zur Verfügung gestellt hat, gestatten wir uns, hierfür unseren ergebensten Dank auszusprechen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 689 [1906].      <sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 1915 [1906].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 358 [1907]. Vergl. auch G. Meyerheim, Inaug.-Diss., Berlin 1907.

vor allem den umfassenden Untersuchungen J. W. Brühls die Kenntnis von dem innigen, gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution einer Verbindung und ihrer Molrefraktion und -dispersion.

Im vorliegenden Falle, wo es sich um die Entscheidung zwischen den Formeln <sup>1)</sup>:



handelt, liegen die Verhältnisse besonders günstig, denn die Unterschiede in den berechneten Werten sind für die beiden Formeln sehr bedeutend. Es beträgt nämlich:

$$\begin{array}{ll} \text{für I} & M_D = 15.49, \\ & \gamma - \alpha^2) = 0.749, \\ \text{für II} & M_D = 13.57. \\ & \gamma - \alpha = 0.435. \end{array}$$

Man sieht hieraus vor allem, daß die Moldispersion des Kohlen-suboxyds für Formel I beinahe doppelt so groß ist als für Formel II.

Es kommt ferner hinzu, worauf gleichfalls J. W. Brühl<sup>3)</sup> besonders hingewiesen hat, daß in ungesättigten, heterocyclischen Ringsystemen eine sehr merkbare Depression der Refraktions- und Dispersionswerte beobachtet wird. Ein solches »heterocycles« Gebilde würde auch im Kohlen-suboxyd vorliegen, wenn ihm die Michaelische Formel zukäme. Es müßten demnach Molrefraktion und -dispersion noch kleiner sein als 13.57 resp. 0.435. Nach unseren Beobachtungen ist nun gerade das Gegenteil der Fall. Die von uns ausgeführten Bestimmungen haben für die Molrefraktion den Wert 16.6 ergeben, während für die Dispersion bei zwei Versuchsreihen 0.736, 0.739 und 0.862 gefunden wurden.

Daraus folgt mit völliger Sicherheit die Unhaltbarkeit der Michaelischen Formel, mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit die Richtigkeit der von O. Diels und B. Wolf ursprünglich befürworteten Struktur:



<sup>1)</sup> Es lassen sich natürlich noch andere Formeln für eine Verbindung  $C_3O_2$  konstruieren, doch halten wir sie für so unwahrscheinlich, daß es uns überflüssig erscheint, sie zu diskutieren.

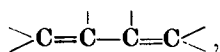
<sup>2)</sup>  $\gamma - \alpha$  ist die Moldispersion für die rote ( $\alpha$ ) und blaue ( $\gamma$ ) Wasserstofflinie.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 1157 [1907]. Vergl. auch Nasini und Carrara, Gazz. Chim. Ital. **24**, I, 278 [1894].

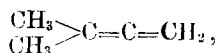
Außerdem aber erkennt man, daß die Molrefraktion des Kohlen-suboxyds den von der Theorie geforderten Wert nicht unerheblich überschreitet. Bei der Dispersion stimmen die einzelnen Werte nicht so gut überein<sup>1)</sup>. Der eine (0.862) übertrifft gleichfalls den theoretisch verlangten, während die zwei anderen — die während eines Versuchs bestimmt wurden — annähernd der Theorie entsprechen.

Wir möchten hierzu bemerken, daß wir die Zahl 16.6 als Refraktionswert  $M_D$  für einen zuverlässigen Näherungswert halten, da sie aus vier gut übereinstimmenden Versuchen als Mittel abgeleitet wurde. Da nun nach den bisherigen Beobachtungen bei einer »Exaltation« der Molrefraktion auch eine solche der Dispersion stattfindet, so möchten wir den höchsten Dispersionswert als den der Wahrheit am nächsten kommenden erachten.

Die Tatsache, daß die Molrefraktion und wohl auch die Dispersion des Kohlen-suboxyds Exaltationen aufweisen, ist theoretisch nicht ohne Interesse. Denn während einerseits Substanzen mit einem System konjugierter Doppelbindungen, wie z. B.

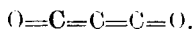


im allgemeinen eine deutliche Exaltation der Molrefraktion und -dispersion zeigen, verhalten sich nach Brühl<sup>2)</sup> Körper mit »kumulierten«, ungesättigten Atomgruppen, wie z. B. Dimethylallen,



optisch annähernd normal.

Das Kohlen-suboxyd stellt aber einen ganz neuen Typus dar. Es enthält zwar gleichfalls ein System cumulierter Doppelbindungen, außerdem aber nicht wie das Allen 4 einfache Valenzen, sondern lediglich Doppelbindungen:



In diesem bisher allein stehenden Falle tritt demnach wiederum eine Exaltation ein, was in Anbetracht der außerordentlichen Anhäufung von Doppelbindungen von vornherein plausibel erscheint.

<sup>1)</sup> Es dürfte dies vor allem auf die experimentellen Schwierigkeiten zurückzuführen sein, die man bei einer derartig flüchtigen und selbst in Spuren Augen, Nase und Lunge in der unerträglichsten Weise angreifenden Substanz zu überwinden hat. Es kommt hinzu, daß die 3 Wasserstofflinien ziemlich nahe beisammen liegen, und sich daher ein etwaiger Ablesungsfehler sehr bemerkbar macht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 1160 [1907].

## Darstellung des Kohlensuboxyds.

20 g pulverisierte und sorgfältig getrocknete Malonsäure werden mit 40 g ausgeglühtem Seesand in einer Reibschale verrieben, dann nochmals getrocknet und unmittelbar vor dem Versuch in einer Pulverflasche mit 200 g bestem Phosphorpentoxyd durchgeschüttelt. Hierauf wird das Gemisch möglichst schnell in einen geräumigen Destillierkolben geschüttet und dieser mit einem großen, mit geglühtem Kalk beschickten Trockenturm verbunden, an den sich die durch flüssige Luft gekühlte Vorlage anschließt. Im übrigen wird der Versuch in genau der gleichen Weise durchgeführt, wie dies früher<sup>1)</sup> beschrieben worden ist. Die Einschaltung des Kalkturms bietet den großen Vorteil, daß nicht bloß die stets in reichlicher Menge gebildete Essigsäure völlig zurückgehalten wird, sondern vor allem gelingt es auf diese Weise, ein von Kohlensäure freies Kohlensuboxyd zu gewinnen. Die Entfernung des Kohlendioxyds ist nicht nur zur Darstellung eines reinen Präparats unerlässlich, sondern sie trägt auch zur Erhöhung der Ausbeute bei, da größere Mengen fester Kohlensäure bei der Vergasung nicht unerhebliche Mengen des Kohlensuboxyds mit fortführen. Auch die Abwesenheit der Essigsäure ist von Vorteil, denn es hat sich gezeigt, daß die Selbstzersetzung des von Essigsäure befreiten Kohlensuboxyds viel langsamer verläuft, als bei Präparaten, die nach der ursprünglichen Methode dargestellt waren. Es folgt daraus, daß das völlig reine Kohlensuboxyd keineswegs so unbeständig ist, wie es nach den ersten Beobachtungen den Anschein hatte.

Verarbeitet man 2 Portionen von je 20 g Malonsäure in der angegebenen Weise und fängt das gebildete Kohlensuboxyd in der gleichen Vorlage auf, so erhält man gewöhnlich etwa 3 g reines Kohlensuboxyd. Die Operation läßt sich bequem in 1½ Tagen durchführen.

## Bestimmung der Molekular-refraktion und -dispersion.

Die im folgenden beschriebenen Bestimmungen wurden mit einem Zeiss-Pulfrichschen Refraktometer (Neukonstruktion) ausgeführt, das uns für die vorliegende Untersuchung vom Institut für Zuckerindustrie freundlichst zur Verfügung gestellt war. Wir gestatten uns, dem Leiter des Instituts, Hrn. Prof. Dr. Herzfeld, sowie Hrn. Privatdozent Dr. F. Fhrlich und Hrn. Dr. Lange für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen herzlichst zu danken.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 359 [1907]. Vergl. auch G. Meyerheim, Inauguraldissertation, Berlin 1907.

Um während der Bestimmungen eine möglichst konstante Temperatur zu erzielen, haben wir die Versuche bei einer Temperatur des Beobachtungsraums von etwa  $+1-2^{\circ}$  ausgeführt. Ferner wurde um das Prisma des Apparats, sowie durch den in den Becher eintauchenden Silberkühler ein ziemlich rascher Strom von Eiswasser geleitet. Das Thermometer, das die Temperatur des Kohlensuboxyds während der Bestimmungen anzeigte, war in  $\frac{1}{10}$  Grade geteilt und schwankte um höchstens  $\frac{1}{3}^{\circ}$ . Das spezifische Gewicht des Kohlensuboxyds wurde nochmals bei  $0^{\circ}$  bestimmt und ergab nach der pyknometrischen Methode den Wert:

$$d^{\circ} = 1.1137.$$

I.	$t = 0^{\circ}$	$\alpha = 45^{\circ} 32.5'$	$n_{\alpha} = 1.45000$
		$i_D = 45^{\circ} 48'$	$n_D = 1.45384$
		$i_{\gamma} = 46^{\circ} 45'$	$n_{\gamma} = 1.47354.$
	Daraus folgt: $M_D = 16.52.$		Ber. 15.49.
		$\gamma - \alpha = 0.736.$	» 0.749.
II.	$t = 0^{\circ}$	$i_{\alpha} = 45^{\circ} 48.5'$	$n_{\alpha} = 1.44835$
		$i_D = 46^{\circ} 3'$	$n_D = 1.45234$
		$i_{\gamma} = 47^{\circ} 1.6'$	$n_{\gamma} = 1.47192.$
	Daraus folgt: $M_D = 16.48.$		
		$\gamma - \alpha = 0.739.$	
III.	$t = 0^{\circ}$	$i_{\alpha} = 44^{\circ} 29'$	$n_{\alpha} = 1.45631$
		$i_{\gamma} = 45^{\circ} 9'$	$n_{\gamma} = 1.48309.$
	Also $\gamma - \alpha = 0.862.$		Ber. 0.749.
IV.	$t = -12^{\circ}$	$d^{-12^{\circ}} = 1.135.$	
		$i_D = 43^{\circ} 30'$	$n_D = 1.46757.$
	Also $M_D = 16.64.$		Ber. 15.49.
V.	$t = -1.3^{\circ}$	$d^{-1.3^{\circ}} = 1.116.$	
		$i_D = 44^{\circ} 50'$	$n_D = 1.45962.$
	Also $M_D = 16.69.$		Ber. 15.49.

Die unter IV und V angeführten Versuche wurden mit einem gewöhnlichen Pulfrichschen Refraktometer an kalten Tagen des Winters 1906/07 im Freien ausgeführt. Daraus, daß man mit verschiedenen Apparaten, mit mehreren Substanzproben, bei absichtlich geänderten Temperaturen stets zu dem Durchschnittswert  $M_D = 16.6$  für die Molekularrefraktion des Kohlensuboxyds gelangt, darf man wohl den Schluß ziehen, daß dieser Wert recht annähernd richtig und tatsächlich eine Exaltation vorhanden ist.