

Das Semicarbazon ist schwer löslich in Ather, leicht dagegen in heißem Wasser.

Die weitere eingehende Untersuchung des Aldehyds behalte ich mir vor. Auch beabsichtige ich, auf dem gleichen Wege zum freien Gallusaldehyd zu gelangen.

Berlin, I. Chemisches Institut der Universität.

### 167. Arthur Michael: Über den refraktometrischen Beweis der Konstitution des »Kohlensuboxyds«.

(Eingegangen am 25. Februar 1908.)

Unter Anwendung der Brühlschen Werte berechnen Diels und Blumberg<sup>1)</sup> die Molekularrefraktion und -dispersion für »Kohlensuboxyd« sowohl für die von Diels und Wolf<sup>2)</sup> angenommene, als auch für die von mir<sup>3)</sup> vorgeschlagene Struktur, und erhalten für die erstere 15.49 und 0.749, und für die letztere 13.57 und 0.435. Da sie aus den refraktometrischen Messungen zu den Werten 16.6 und 0.736 — 0.862 gelangen, so meinen sie, daß daraus »mit völliger Sicherheit die Unhaltbarkeit der Michaelschen Formel, mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit die Richtigkeit der von Diels und Wolf ursprünglich befürworteten Struktur« hervorgeht. Diese Schlußfolgerung scheint mir aus folgenden Gründen nicht gerechtfertigt zu sein:

Zunächst sind die für die Berechnung der Acetylenbindung im  $\beta$ -Propiollacton angewandten Werte durchaus unsicher. Moureu<sup>4)</sup> hat durch Untersuchung einer großen Anzahl von Acetylderivaten nachgewiesen, daß die Acetylenbindung in Betreff ihres optischen Wertes außerordentlich großen Schwankungen unterliegt, und zwar bringt Zunahme des ungesättigten Zustandes eine Vergrößerung der Exaltationen mit sich. Bei der Hexylpropiolsäure, einem Körper, dessen Struktur der des  $\beta$ -Propiollactons unter den untersuchten Verbindungen am ähnlichsten ist, sind die Brühlschen Zahlen 2.22 resp. 0.19 für die Acetylenbindung durch 3.60 resp. 0.455 zu ersetzen. Obwohl es aus der Untersuchung von Moureu<sup>5)</sup> hervorgeht, daß man nicht berechtigt ist, ein bestimmtes Refraktionsäquivalent für die Acetylenbindung des Lactons anzunehmen, so zeigte sie doch, daß dieser Wert bedeutend

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 82 [1908]. <sup>2)</sup> Ibid. 39, 689 [1906].

<sup>3)</sup> Ibid. 39, 1915 [1906]. <sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [8] 7, 1 [1906].

<sup>5)</sup> Gazz. chim. Ital. 25, II, 127.

höher sein mußte als jener, den Diels und Blumberg ihrer Berechnung zugrunde legten, und schon aus diesem Grunde wird ihre Beweisführung unhaltbar. Weiter hat Brühl<sup>1)</sup> in einer gesetzmäßigen Zusammenfassung der Beziehungen zwischen Konstitution und Molekularrefraktion resp. -dispersion geschlossen, daß »isolierte«, ungesättigte Gruppen normale, dagegen direkt an einander stoßende, ungesättigte Gruppen erhöhte Werte zeigen. Obwohl nun Diels und Blumberg auf die Abhandlung Brühls hinweisen, scheinen sie übersehen zu haben, daß eine Gruppierung der letzten Klasse (C:C:C:O) im  $\beta$ -Propiollacton vorkommt, und dieses daher exaltierte Molekularrefraktion und -dispersion zeigen sollte.

Es wäre aber ein Irrtum, anzunehmen, daß die optische Methode, so wie sie heute vorliegt, zur Entscheidung zwischen den beiden vorgeschlagenen Konstitutionsformeln des »Kohlensuboxyds« überhaupt anwendbar sei.

Anderlini<sup>2)</sup> hat schon im Jahre 1895 nachgewiesen, daß die Refraktionswerte für Sauerstoff in organischen Verbindungen, auch wenn er in gleicher Bindung sich befindet, durch den Einfluß benachbarter Gruppen stark wechseln können und warnte davor, Schlüsse in Betreff der Struktur von solchen Verbindungen daraus zu ziehen. Nach Nasini und Anderlini<sup>3)</sup> sind 1.2-Dicarbonylverbindungen optisch-normal, und Brühl<sup>4)</sup> nimmt daher für solche Verbindungen ein Spezialgesetz<sup>5)</sup> an, wonach diese Körper, trotzdem sie zwei direkt aneinander stoßende, ungesättigte Gruppen enthalten, optisch-normale Werte geben. In einer demnächst erscheinenden Mitteilung wird nachgewiesen werden, daß Diacetylmethan ein stabiles Ketoderivat<sup>6)</sup> ist. Trotzdem zeigt dieser Körper einen so hohen Refraktionswert, daß Brühl<sup>7)</sup> ihn als Dienol klassifizierte, während Acetessigester optisch-normal ist. Da in beiden Verbindungen die Carbonylgruppen »isoliert« sind, so kann das 2. Grundgesetz Brühls für Dicarbonylderivate nicht richtig sein, und es fehlt somit jede

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 878 [1907].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. **25**, II, 127.    <sup>3)</sup> Gazz. chim. Ital. **23**, 157 [1894].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 1160 [1907].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **40**, 1160 [1907]. Nasini (Chem. Zentralbl. **1907**, II, 288) hat hervorgehoben, daß dieses Spezialgesetz im Widerspruch mit dem ersten Fundamentalgesetz Brühls steht.

<sup>6)</sup> Es geht dies daraus hervor, daß Diacetylmethan im Gegensatz zu Enolderivaten keine Verbindungen mit tertiären Aminen liefert, auch nicht in Gegenwart von dissoziierenden organischen Solvenzien.

<sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 192.

Grundlage, den Sauerstoffatomen des »Kohlensuboxyds« irgend welche optischen Werte zuzuschreiben<sup>1)</sup>.

In der ersten Mitteilung über  $C_3O_2$  meinten Diels und Wolf, daß nur zwei Möglichkeiten bei der Spaltung von Malonsäureester mit Phosphorsäureanhydrid zu diskutieren seien: es bilde sich entweder Malonsäureanhydrid oder eine Verbindung von der Struktur  $OC:C:CO$ . Sie wiesen die analytische Zusammensetzung nach und glaubten, »aus diesen analytischen Daten folgt mit Sicherheit, daß eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_3O_2$  und der Struktur  $OC:C:CO$  gebildet werde<sup>2)</sup>. In der dritten Mitteilung geben Diels und Blumberg<sup>3)</sup> an, daß die chemischen Eigenschaften des Körpers auch aus der Lactonstruktur sich erklären lassen, und daß der Siedepunkt weder für die eine noch die andere Konstitution einen sicheren Anhaltspunkt gebe. Sie sind aber der Ansicht, daß »ihre leichte Entstehung aus der freien Malonsäure«<sup>4)</sup> ein Grund gegen die Lactonstruktur ist. Diese »leichte Entstehung« liegt darin, daß ein Gemisch von Malon-

<sup>1)</sup> Man hat mehrmals darauf hingewiesen (Literatur bei Brühl, diese Berichte 40, 898 [1907]), daß die Exaltation im wesentlichen dem gegenseitigen Einfluß negativer Radikale zuzuschreiben ist. Brühl (ibid.) ist der Ansicht, daß diese Annahme nicht zutrifft, da die Aminogruppe und »andere elektropositive Komplexe« den gleichen optischen Effekt ausüben. In Betreff der Aminogruppe ist früher (Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 431) gezeigt worden, daß sie in solchen Verbindungen im Vergleich zum Einfluß des Wasserstoffs an gleicher Stelle eine negative Wirkung ausübt. Nach Moureu ist die Exaltation der Acetylenbindung größer in der Amyl- als in der Hexylpropionsäure, aber auch hier handelt es sich um den Ersatz von Wasserstoff durch ein negatives Radikal, denn  $\overset{6}{C}\overset{7}{H}_3$  ist schwach negativ gegen  $\overset{6}{H}$  (vergl. ibid. 334; diese Berichte 39, 2142 [1906]).

Es will mir scheinen, daß die optischen (sowie die anderen konstitutiven physikalischen) Eigenschaften im wesentlichen von der freien chemischen Energie des Systems abhängig sind. Ändert man chemisch ein solches System so, daß der Gehalt eines gewissen Atoms an freier Energie durch die gegenseitige Wirkung eines gleichen, neu eingeführten Atoms einen merklichen Zuwachs erleidet, so zeigt sich diese Wirkung in einer Exaltation der betreffenden Atome. Z. B. liegen in Diacetylmethan und Acetessigester die Sauerstoffe der beiden Carbonylgruppen gegen einander in der einflußreichen  $\delta$ -Stellung; da aber die Carbäthoxygruppe, welches als Gruppe vom Salztypus ein im Vergleich zur Acetylgruppe an freier Energie armes System darstellt, so zeigt sich die Exaltation nur beim Diacetylmethan. Im Diacetyl weisen die Sauerstoffe optisch normale Werte auf, da sie zu einander hier in der relativ unwichtigen 4-Stellung stehen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 690 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 41, 82 [1908].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 40, 359 [1906].

säure mit dem zehnfachen Gewicht an Phosphorsäureanhydrid auf eine Temperatur, die höher liegt als der Zersetzungspunkt der Säure, erhitzt wird, wobei etwa 12 % der Theorie an  $C_3O_2$  gewonnen wird. Wenn man den Verlauf eines solchen Prozesses auf bekannte chemische Analogien zurückführen wollte, so würde man schließen, daß infolge des anwesenden, stark wasserentziehenden Mittels ein kleiner Teil der Säure, statt den Essigsäurezerfall zu erleiden, in Malonsäureanhydrid übergeht, aus welchem durch weitere Wasserentziehung  $C_3O_2$  entsteht. Wenn aber das Anhydrid die Zwischenstufe bildet, so ist die Annahme, daß aus einem ringförmigen Körper durch Wasserabspaltung eine Verbindung mit offener Kette entstehen werde, nicht wahrscheinlich.

Ich stimme der Ansicht Diels und Meyerheims<sup>1)</sup>, daß die Struktur des betreffenden Körpers nur auf experimentellem Weg endgültig entschieden werden kann, vollkommen zu, bis dahin wird man aber hoffentlich die von Diels und Wolf angegebene Formel nicht als sichergestellt in der Literatur ansehen.

---

<sup>1)</sup> Der Name »Kohlensuboxyd« ist nicht glücklich gewählt, da er nichts über die Zusammensetzung der Verbindung aussagt und für einen Körper von der Formel  $C_2O$  passender ist. Diese Einwendungen treffen für Tricarbodioxyd nicht zu.