

219. Otto Diels und Paul Blumberg: Über die Konstitution des Kohlensuboxyds.

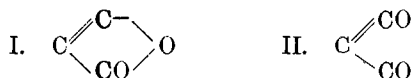
(Erwiderung an Hrn. Arthur Michael.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. April 1908.)

Die jüngst erschienene Mitteilung von A. Michael¹⁾: »Über den refraktometrischen Beweis der Konstitution des Kohlensuboxyds«, die eine Kritik unserer diesbezüglichen Versuche enthält, veranlaßt uns, von neuem zu dieser Frage Stellung zu nehmen.

Wir haben die Ergebnisse unserer refraktometrischen Bestimmungen²⁾ lediglich als Beweis gegen die Michaelsche³⁾ Konstitutionsformel des Kohlensuboxyds (I) betrachtet, während wir die von



O. Diels und B. Wolf⁴⁾ aufgestellte Formel (II) mit voller Absicht nur als höchst wahrscheinlich bezeichnet haben.

An dieser Auffassung halten wir nach wie vor fest; um so mehr, da inzwischen mehrere Beobachtungen gemacht worden sind, die unsere Anschauung stützen.

Der theoretischen Berechnung der Refraktions- und Dispersionswerte hatten wir folgende Zahlen zugrunde gelegt:

		D	$\gamma - \alpha$
1. $\begin{array}{c} \text{C}=\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array}$	C_3	7.503	0.117
	O_2''	4.574	0.172
	$\frac{1}{2}$	3.414	0.46
	$\text{M} =$	<u>15.491</u>	<u>0.749</u>
2. $\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{C}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CO} \end{array}$	C_3	7.503	0.117
	O''	2.284	0.086
	$\text{O} <$	1.683	0.012
	$\frac{1}{2}$	2.10	0.22
	$\text{M} =$	<u>13.570</u>	<u>0.435</u>

Da wir nun bei mehreren Versuchen $\text{M}_D = 16.6$ und $\text{M}_{\gamma - \alpha} = 0.736$ [0.739 und 0.862] gefunden hatten, so schien uns die Lactonformel

¹⁾ Diese Berichte **41**, 925 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 83 [1908].

³⁾ Übrigens sei hier festgestellt, daß die Lactonformel des Kohlensuboxyds bereits in dem ersten Vortrag über diesen Gegenstand (12. 2. 1906) in Erwägung gezogen wurde. Wegen der zahlreichen, gegen sie geäußerten Bedenken wurde sie indessen nicht in die Publikation aufgenommen.

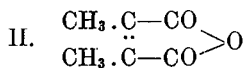
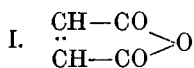
⁴⁾ Diese Berichte **39**, 689 [1906].

des Kohlensuboxyds mit den Ergebnissen des Experiments nicht in Einklang zu stehen.

Dagegen ist Hr. Michael der Ansicht, daß das Inkrement, welches wir bei unserer Berechnung für die Acetylenbindung eingesetzt haben [2.10] zu niedrig ist. Er weist darauf hin, daß nach Beobachtungen von Moureu¹⁾ dieser Wert sehr schwankend ist und z. B. bei der Hexylpropiolsäure für die D-Linie 3.60 resp. 0.455 beträgt.

Benutzt man diese Werte zur theoretischen Berechnung der Molrefraktion und -dispersion, so würden sich allerdings auch für die Lactonformel Zahlenwerte ergeben, die den von uns experimentell bestimmten einigmaßen nahe kommen. Allein die Wahl der Hexylpropiolsäure als Vergleichsobjekt erscheint uns aus verschiedenen Gründen keineswegs gerechtfertigt.

So geht zunächst aus zahlreichen Beobachtungen Moureus²⁾ sowie Anderlinis³⁾ ziemlich klar hervor, daß, je einfacher eine organische Verbindung gebaut ist, um so geringer der Betrag der infolge irgend welcher Umstände vorhandenen refraktometrischen Exaltation ist. Im Vergleich zum Kohlensuboxyd stellt nun die Hexylpropiolsäure ein erheblich komplizierteres Molekül dar, und schon aus diesem Grunde halten wir einen Vergleich dieser beiden Verbindungen für verfehlt. Es kommt aber weiter hinzu, daß die Hexylpropiolsäure ein System konjugierter, mehrfacher Bindungen enthält, wodurch ihre Molrefraktion und -dispersion jedenfalls stark exaltiert sind. Freilich findet sich auch in der Lactonformel des Kohlensuboxyds (I, s. oben) ein derartiges System, allein unter wesentlich anderen Bedingungen. Wir halten es — unter Berücksichtigung des vorliegenden Versuchsmaterials — für sehr wahrscheinlich, daß bei einem derartig einfachen, heterocyclenen Gebilde nicht auf eine irgend erhebliche Exaltation gerechnet werden darf. So hat Anderlini⁴⁾ festgestellt, daß das Maleinsäureanhydrid (I) normale Refraktionswerte liefert, obwohl man eine Exaltation erwarten



sollte. Das homologe Pyrocinchonsäureanhydrid (II) gibt eine nicht sehr erhebliche Exaltation, woraus man schließen darf, daß auch in diesem Falle beim Anwachsen des Moleküls der Betrag der Exaltation steigt.

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 7, 536 [1906].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Gazz. chim. Ital. 25, 143 [1895].

⁴⁾ loc. cit.

Wir vermuten, daß bei einfachen, heterocyclenen Molekülen, die gleichzeitig ein System konjugierter Bindungen enthalten, sich einerseits die Exaltation [die durch das ungesättigte System bewirkt wird] und andererseits die Depression [die bei heterocyclischen Ring-systemen gewöhnlich beobachtet wird] annähernd kompensieren, so daß ungefähr die normalen Werte zu erwarten sind.

Wir wollen gern zugeben, daß der von uns in Rechnung gezogene Betrag der Acetylenbindung möglicherweise etwas zu niedrig ist, aber wir halten es für ausgeschlossen, daß sich ein Zahlenwert ergeben kann, der dem von uns experimentell gefundenen entspricht.

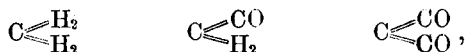
Aus diesen Gründen sind wir der Ansicht, daß unsere Refraktionsbestimmungen die Unhaltbarkeit der Lactonformel für das Kohlen-suboxyd dartun.

Inzwischen sind nun einige Beobachtungen gemacht worden, die als weitere experimentelle Belege für die Richtigkeit unserer Formel dienen können.

Das von Wilsmore und Stewart¹⁾, sowie von Staudinger und Klever²⁾ dargestellte Keten zeigt eine große Analogie mit dem Kohlen-suboxyd³⁾. Da nun die letztgenannten Autoren experimentelle Anhaltspunkte dafür erbringen, daß dem Keten die normale Formel (I) und nicht die eines Oxyacetylen (II) zukommt, so wird man schließen

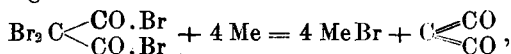


dürfen, daß bei der sehr weitgehenden Ähnlichkeit der beiden Stoffe Keten und Kohlen-suboxyd konstitutionell zu einander gehören und als Monocarbonylmethan (Keten) und Dicarboxylmethan (Kohlen-suboxyd),



aufzufassen sind.

Die soeben von Staudinger und Klever³⁾ mitgeteilte Beobachtung, daß Kohlen-suboxyd leicht 4 Atome Brom addiert und daß man dem Dibrommalonylbromid unter Rückbildung von Kohlen-suboxyd das Halogen entziehen kann:



ist ein weiterer, wichtiger Beitrag für die Richtigkeit unserer Auffassung.

Endlich sei — gewissermaßen anhangsweise — mitgeteilt, daß es gelingt, ein sehr eigenartiges Reaktionsprodukt aus Kohlen-suboxyd und Ameisensäure zu gewinnen. Auch diese Verbindung, über die

¹⁾ Vergl. z. B. Journ. Chem. Soc. 91, 1939 [1908].

²⁾ Diese Berichte 41, 594 [1908].

³⁾ Diese Berichte 41, 907 [1908].

alsbald berichtet werden soll, läßt sich — nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen — nur bei Annahme der Allenformel zwanglos erklären.

Zieht man das Fazit aus diesen und den früheren Beobachtungen und Darlegungen, so läßt sich Folgendes sagen:

Für die Lactonformel des Kohlensuboxyds sprechen nach Ansicht Michaels gewisse theoretische Erwägungen, nach denen die Umwandlung von Malonsäure in Kohlensuboxyd asymmetrisch verlaufen soll.

Gegen diese und für die symmetrische Allenformel lassen sich folgende Gesichtspunkte geltend machen:

1. Der Siedepunkt der Verbindung, der bei $+ 7^{\circ}$ liegt.
[Begründung siehe diese Berichte 40, 358 (1907).]
2. Die Ähnlichkeit mit den Metallcarbonylen.
3. Die hohen Werte für die Molrefraktion und -dispersion.
4. Die große Analogie mit dem Keten, dessen Formel experimentell geprüft worden ist.
5. Die glatte Addition von 4 Atomen Brom, sowie die Entstehung von Kohlensuboxyd aus Dibrommalonylbromid.
6. Die Existenzfähigkeit eines β -Lactons mit dreifacher Bindung ist sehr unwahrscheinlich.
7. Die Addition von Wasser ergibt lediglich Malonsäure.

Bei dieser Sachlage halten wir unsere Formel für einigermaßen sicher gestellt. Ein Beweis von absoluter Schärfe wird sich wohl nie erbringen lassen. Es erscheint uns durchaus berechtigt, bei Formulierungen u. dergl. die Allenformel des Kohlensuboxyds¹⁾ unbedenklich zu gebrauchen.

¹⁾ Hr. Michael ist der Ansicht, daß der Name Kohlensuboxyd »nicht glücklich gewählt« ist. Wir können diese Auffassung nicht teilen. Es ist uns niemals zweifelhaft gewesen, daß die Bezeichnung »Kohlensuboxyd« der empirischen Zusammensetzung der Substanz nicht völlig gerecht wird. Namen wie Dicarbonylmethan oder Dioxoallen sind sicherlich richtiger. Darauf kommt es aber bei einer derartigen Verbindung nicht in erster Linie an. Was vor allem hervorgehoben werden muß, ist die Tatsache, daß die Substanz lediglich aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht, und dann drängt sich ohne weiteres der Wunsch hervor, eine Beziehung zum Kohlendioxyd und Kohlenoxyd auch im Namen hervorzuheben. Aus diesem Gesichtspunkte ist der Name »Kohlensuboxyd« seinerzeit gewählt worden, und da er überraschend schnell in die Lehrbücher und in die wissenschaftliche Literatur übergegangen ist, so scheint uns seine Wahl trotz der entgegengesetzten Ansicht Michaels eine zweckmäßige gewesen zu sein.