

239. Erwin Ott und Karl Schmidt¹⁾: Über die präparative Darstellung des Kohlensuboxyds in größerem Maßstab und die Eigenschaften des reinen Kohlensuboxyds.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 29. April 1922.)

Unter den vom einen von uns vor längerer Zeit mitgeteilten Bildungsweisen des Kohlensuboxyds²⁾ erscheint vor allem die Bildung aus dem Diacetyl-weinsäure-anhydrid geeignet, die bisherigen Darstellungsmethoden zu ersetzen, worauf schon bei der Beschreibung dieser pyrogenen Bildungsweise und der Deutung ihres Reaktionsverlaufes hingewiesen worden ist. Seither gelang es A. Stock und H. Stoltzenberg³⁾, die Methode der Darstellung aus Malonsäure und Phosphorpentoxyd, die O. Diels und Meyerheim⁴⁾ bald nach der Entdeckung des Kohlensuboxyds angegeben haben, technisch zu verbessern. Im Anschluß an diese Verbesserungen äußern A. Stock und H. Stoltzenberg die Ansicht, daß dieses Verfahren den früheren, auch dem oben genannten, für die praktische Darstellung von reinem C_2O_2 überlegen sei. Diese Behauptung ist jedoch in jeder Hinsicht nicht zutreffend, wie im Folgenden experimentell nachgewiesen werden soll.

Zur Ausführung der pyrogenen Spaltung des Diacetyl-weinsäure-anhydrids wurde der durch die beigelegte Zeichnung wiedergegebene Apparat verwendet: Der Zersetzungskolben, bestehend aus einem Rundkolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt mit seitlichem Ansatz für die Einführung der Siedecapillare geht über eine Einschnürung in einen Zylinder über, der in einen aufgelegten oder umgelegten, abgeschliffenen Rand endigt. Auf diesen Rand paßt der abgeschliffene Rand des aufzusetzenden Helms, der die Gasableitungsröhre und zwei Ansätze zur Einführung der Zuleitungsdrähte für den der Lichtleitung entnommenen Strom enthält. Dieser Teil der Apparatur besteht aus Jenaer Geräteglas⁵⁾. Zwischen die abgeschliffenen Ränder wird zur vollständigen Dichtung ein Gummiring gelegt, wie er für die bekannten Sterilisierungsgläser für Nahrungsmittel gebräuchlich und daher überall käuflich ist. Zur stabilen Befestigung des Hitzdrahtes, bestehend aus 2 m Platindraht von 0.3 mm Durchmesser, dient der von der Glasbirne durch Abspringen befreite Teil einer Metallfaden-Glühlampe. Die von dem mittleren Glasstab derselben sternförmig ausstrahlenden Träger aus Draht sind aber durch dünne Glasstäbchen ersetzt, die am Ende hakenförmig umgebogen sind, da für den viel dickeren Platindraht Trä-

¹⁾ Dissertat. Münster 1922.

²⁾ A. 401, 160, 167 [1913]; B. 47, 2389, 2391 [1914].

³⁾ B. 50, 498 [1917]. ⁴⁾ B. 40, 355 [1907].

⁵⁾ Die Fabrik Schott und Genossen in Jena lieferte die Apparatur im Jahre 1916 zum Preise von 30 Mark. Zurzeit beträgt derselbe etwa 250 Mark.

ger aus Draht nicht genügend starr sind. Der so vorbereitete Hitzdraht wird in eine Fassung eingeschraubt, die durch zwei dicke Kupferdrähte freischwebend aufgehängt ist, wie es aus der Zeichnung hervorgeht. Die beiden Kupferdrähte sind an Kupferstäbe mit Klemmschrauben angelötet, die Kupferstäbe durch Gummischläuche in die beiden seitlichen Ansätze eingesetzt.

An die Gasableitungsröhre schließt sich eine erste, nur mit Kältemischung oder Eis zu kühlende Vorlage, etwa von der mitabgebildeten Form an, in der ein Teil der entstehenden Essigsäure zurückbleibt. Der Rest derselben, das Kohlensuboxyd und das Kohlendioxyd werden in einer mit sehr weiten Zuleitungsröhren versehenen zweiten Vorlage¹⁾ durch flüssige Luft verdichtet. Zum dauernden Absaugen des ununterbrochenen Stromes von Kohlenoxyd ist eine schnell arbeitende Kapsel-Luftpumpe unentbehrlich. Das die Pumpe verlassende Kohlenoxyd wird durch Anzünden (Einleiten in die Flamme eines Bunsen-Brenners) vernichtet, während der Zersetzung brennt ununterbrochen eine bis zu 5 cm lange Kohlenoxyd-Flamme.

Auf die Einschaltung eines Kalkturmes zur Zurückhaltung der Essigsäure wurde verzichtet, da die Essigsäure während der Darstellung und auch beim Abfraktionieren des Kohlensuboxyds im Vakuum ohne Einwirkung auf dasselbe ist. Die Abtrennung der Essigsäure durch fraktionierte Destillation bereitet wegen der großen Siedepunktdifferenz von 112° weniger Schwierigkeiten als die Trennung vom Kohlendioxyd (Differenz der Sdpp. 84°). Zur Fraktionierung bedienen wir uns der von A. Stock und H. Stoltzenberg (l. c.) angegebenen und durch die von ihnen beigefügte Abbildung (von den Hähnen H bis P) erläuterten Apparatur.

Die Ausführung der Darstellung gestaltete sich folgendermaßen: 250 g Diacetyl-weinsäure-anhydrid²⁾ (mit Benzol gewaschenes und getrocknetes Rohprodukt vom Schmp. 120—130°) werden in dem durch die Kapsel-Luftpumpe dauernd trotz des starken Kohlenmonoxyd-Stromes unter 11 mm Druck gehaltenen Zersetzungsapparat durch ein gegen 200° heißes Salzbad³⁾ im starken Sieden erhalten. Der durch einen 4—4.5 Amp. betragenden Strom zur kräftigen Rotglut gebrachte Hitzdraht zersetzt die Dämpfe fast vollständig. Der dauernde durch die Kühlvorlagen fließende Kohlenoxyd-Strom verhindert in wirksamer Weise das Verstopfen durch die festwerdenden Reaktionsprodukte, er reißt nur Spuren von Kohlensuboxyd mit, die durch Durchleiten durch Anilin-Lösung vor dem Anzünden zu 0.5 g ermittelt wurden. Die Zersetzung dauerte etwa 6—8 Stdn., wobei 189 g gespalten wurden,

¹⁾ Geeignete Formen sind z. B. in der von A. Stock und H. Stoltzenberg (B. 50, 499 [1917]) beigefügten Abbildung angegeben worden (bezeichnet mit D, L, O).

²⁾ A. Wohl und Osterlin, B. 34, 1144 [1901].

³⁾ Bestehend aus 10 Tln. KNO_3 und 8.5 Tln. NaNO_2 , Schmp. 135°, bis gegen 450° benutzbar, vom Ölbad durch Geruchlosigkeit, bequeme Abspülbarkeit und Durchsichtigkeit vorteilhaft unterschieden.

während 46 g, im wesentlichen wohl Ausgangsmaterial und Acetoxy-maleinsäure-anhydrid, im Kolben als schwarzer Rückstand blieben und 15 g unzersetzt über die Spirale destilliertes Ausgangsmaterial sich krystallinisch im Helm abgeschieden hatten.

Die Gesamtausbeute an fraktioniertem Rohprodukt betrug 31.5 g Kohlensuboxyd, unter Hinzurechnung des mit dem Kohlenmonoxyd mitgerissenen also 32 g. Das entspricht 41% der Theorie, oder 53.7%, wenn nur der tatsächlich gespaltene Teil des Ausgangsmaterials in Rechnung gesetzt wird.

Aus dem Rohprodukt ließ sich leicht durch weiteres mehrfaches Fraktionieren unter Atmosphärendruck ein von 5–7° siedendes reines Produkt gewinnen.

Die tatsächlich erhaltene Ausbeute von 41% der Theorie übertrifft also die nach der Methode aus Malonsäure und Phosphor-pentoxyd nach den technischen Verbesserungen durch Stock und Stoltzenberg erreichte Höchstausbeute von 25% um mehr als die Hälfte. Der Preis der als Ausgangsmaterialien dienenden Weinsäure und des Essigsäure-anhydrids beträgt nur einen Bruchteil von dem Preis der beim anderen Verfahren notwendigen Materialien Malonsäure und Phosphorsäure-anhydrid. Dazu kommt, daß in einer Portion die 10-fache Menge an Kohlensuboxyd gewonnen wird, wie bei dem bisherigen Verfahren.

Kann also die Überlegenheit der im vorstehenden beschriebenen Methode über das bisherige Verfahren auch in seiner technischen Verbesserung durch Stock und Stoltzenberg wohl kaum noch einem Zweifel unterliegen, wenn nur die technischen Vorteile berücksichtigt werden, so verschwindet jeder Zweifel, wenn man die Eigenschaften der nach beiden Verfahren gewonnenen Präparate von Kohlensuboxyd vergleicht. Die reinsten nach der bisherigen Methode aus Malonsäure oder ihrem Ester durch Phosphor-pentoxyd erhaltenen Präparate von Kohlensuboxyd besaßen eine Lebensdauer von höchstens einigen Tagen, wonach sie sich restlos zu dem bekannten festen Polymeren von unerfreulichen Eigenschaften polymerisiert hatten. Die nach dem Verfahren aus Diacetyl-weinsäure-anhydrid dargestellte Reifraktion haben wir in einer Glasröhre eingeschmolzen bis jetzt $\frac{1}{4}$ Jahr bei Zimmertemperatur aufbewahrt, ohne damit im geringsten an die Grenze der Lebensdauer gelangt zu sein. Das Präparat hatte zwar nach mehreren Wochen eine hellbraune Farbe angenommen, veränderte sich aber dann nicht mehr weiter. Eine nach Verlauf von $\frac{1}{4}$ Jahr vorgenommene Destillation im Vakuum ergab, daß es bis auf Spuren eines braun gefärbten, noch zu untersuchenden Öles von stechendem Geruch aus unverändertem Kohlensuboxyd

bestand. Einige Beobachtungen dabei machen es außerdem wahrscheinlich, daß auch die Braunfärbung durch die Entstehung von Spuren von Malonsäure, bewirkt durch nicht vollkommen durchgeführten Feuchtigkeitsausschluß beim Einschmelzen, verursacht worden ist¹⁾.

Nachdem A. Stock und H. Stoltzenberg den ganz außerordentlichen Einfluß des Phosphorpentoxyds auf die Polymerisationsgeschwindigkeit durch einen sehr überzeugenden Versuch besonders nachgewiesen haben, kann es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die geringe Haltbarkeit der mit Hilfe von Phosphorpentoxyd dargestellten Kohlensuboxyd-Präparate auf eine Verunreinigung durch Phosphorverbindungen zurückzuführen ist. Wir vermuten, daß es sich hierbei um Spuren des nach Messungen von R. Schenck und K. Banthien²⁾ ganz ungemein flüchtigen P_4O_6 handelt (Tension bei 22.4° 2.7 mm), das durch Sublimation des zu verwendenden P_2O_5 im Sauerstoff-Strom möglicherweise zu beseitigen wäre³⁾. Im Hinblick auf diese Vermutung sind Beobachtungen, die vor einigen Jahren im hiesigen Institut von R. Schenck und W. Poulsen-Nautrup⁴⁾ über das Additionsvermögen des reinen P_4O_6 an Doppelbindungen ungesättigter organischer Verbindungen gemacht worden sind, von Interesse, wobei dieselben Verbindungen erhalten wurden, die früher von R. Willstätter und E. Sonnenfeld⁵⁾ durch Schütteln von Olefinen mit Phosphor und Sauerstoff dargestellt worden sind. Es ist möglich, daß ein solchen katalytischen Einflüssen nicht unterworfenen Kohlensuboxyd sich bei der auf andere Weise herbeigeführten Polymerisation unter Bildung andersartiger Polymeri-

¹⁾ Anmerk. bei der Korrektur: Diese Vermutung konnte inzwischen durch den Versuch bestätigt werden: Das nunmehr $4\frac{1}{2}$ Monate alte Präparat von Kohlensuboxyd bleibt seit dem vor 1 Monat unter ganz besonderen Vorsichtsmaßnahmen zum Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit vorgenommenen Umdestillieren und Einschmelzen beim Aufbewahren (bei 20° und Lichtabschluß) vollkommen wasserklar und farblos.

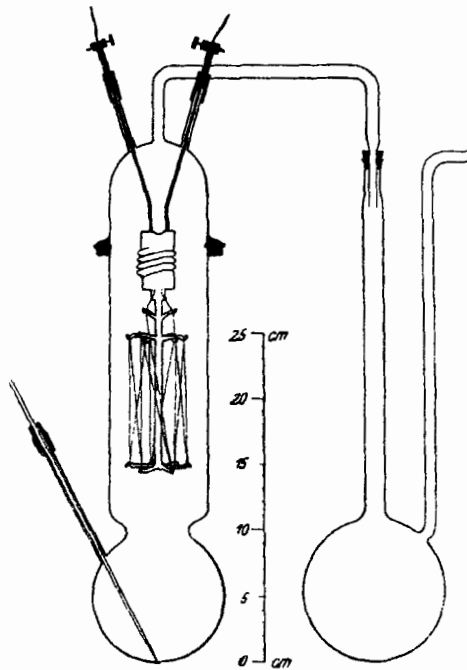
²⁾ B. 39, 1518 [1906].

³⁾ Diese Vermutung hat durch eine inzwischen erschienene Mitteilung von John Job Manley (Soc. 121, 331 [1922]; C. 1922, I 1260) eine Stütze erhalten, da dieser Autor in fast allen P_2O_5 -Präparaten verschiedenster Firmen P_4O_6 nachweisen konnte. Er macht ferner die Mitteilung, daß solche P_2O_5 -Präparate durch Feuchtigkeit stets Phosphorwasserstoff entwickeln, den er analytisch als Hg_2P_3 nachweisen konnte, so daß also auch die Anwesenheit von Phosphorwasserstoffen als Ursache der Unbeständigkeit des unter Verwendung von P_2O_5 dargestellten Kohlensuboxyds angesprochen werden kann.

⁴⁾ Dissertat., Münster 1917.

⁵⁾ B. 47, 2801 [1914].

sationsprodukte verändert, was einer Prüfung unterzogen werden soll, die wir uns noch vorbehalten möchten.



Der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam, die dem einen von uns für die Beschaffung einer Kapsel-Luftpumpe einen namhaften Betrag aus dem van't-Hoff-Fonds zur Verfügung gestellt hat, sei auch an dieser Stelle für die Förderung, die sie damit der Fortsetzung dieser Untersuchung zuteil werden ließ, ergebenster Dank ausgesprochen.