

880. H. J. Prins:

Notiz über die Natur der mehrfachen Kohlenstoffbindung.

(Eingegangen am 6. Oktober 1922.)

Die Abhandlungen von K. Fajans¹⁾ über die Energie der Atombindungen und die verschiedenen Erörterungen darüber¹⁾ veranlassen mich zu folgendem Auszug aus "größenteils schon vor Jahren publizierten Auseinandersetzungen²⁾).

Denkt man sich dem gesättigten Äthan zwei Wasserstoffatome entzogen und zwar jedem C-Atom eines, dann resultiert die Verbindung: $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ mit zwei »freien Valenzen«. Diese Verbindung ist durch Energie-Zufuhr aus Äthan entstanden und wird — dem Prinzip der Aktion und Reaktion entsprechend — sich unter Abgabe von Energie umzuformen versuchen.

Dies kann geschehen, indem die jetzt vermehrte relative potentielle Energie der C-Atome sich verringert, wobei sie sich in strahlende Energie und Wärme verwandelt.

Dem Prinzip zufolge, daß keine Energie-Umwandlung vollständig sein kann, wird auch hier die potentielle Energie der Kohlenstoffatome nicht bis auf Null, sondern bis auf einen gewissen positiven Wert herabgesetzt: es entsteht die sogenannte Doppelbindung³⁾.

Die Umkehrung dieses Vorgangs: die Wiederherstellung der einfachen Bindung aus der Doppelbindung würde also Energie-Zufuhr verlangen. Daraus folgt, daß die Doppelbindung »stärker« ist als eine einfache Bindung, aber zu gleicher Zeit ist die Doppelbindung »schwächer«, weil ihre C-Atome mehr freie Energie besitzen als die der einfachen Bindung⁴⁾.

Diese »Atom-Energie« bestimmt die Aktivität der C-Atome. Weil die C-Atome der Doppelbindung reich an Atom-Energie sind, sind sie leicht imstande, in eine Reaktion zu treten, die genügend Energie liefert, um die Doppelbindung teilweise zu lösen. Es ist

¹⁾ B. 55, 2826 [1922]; Literatur siehe dort.

²⁾ H. J. Prins, Dissertat., Delft 1912, S. 14; J. pr. [2] 89, 445 [1914]; Chem. Weekblad 14, 68 [1917]; 15, 101 [1918]; Handelingen XVII. Ned. Nat. en Geneesk. Congres; Chem. Weekblad 16, 693 [1919].

³⁾ Es ist vorläufig anzunehmen, daß die C-H-Bindung immer gleich ist (s. auch Fajans, l. c., S. 2830), obwohl sie z. B. im Acetylen sicher anders ist; H. J. Prins, Chem. Weekblad 15, l. c.

⁴⁾ Eine Ausnahme bildet z. B. die C-C-Bindung im Pentaphenyl-äthan; H. J. Prins, Chem. Weekblad 15, 101 [1918].

also die Atom-Energie, welche die Aktivität und damit die Schwäche der mehrfachen Kohlenstoffbindung bestimmt; dagegen ist es die Bindungsenergie (die zur Lösung einer Bindung nötige Energie), welche die »Stärke« der Doppelbindung bestimmt.

Diese Betrachtung läßt sich auch auf den Übergang Äthylen \rightarrow Acetylen übertragen; auch hierbei wird die Vermehrung der Atom-Energie teilweise wieder aufgehoben infolge der Vermehrung der Bildungsenergie; die dreifache Kohlenstoffbindung ist also wiederum »stärker« als die zweifache und zu gleicher Zeit auch wieder schwächer, insofern als die C-Atome aktiver sind¹⁾).

Äthylen und seine Derivate polymerisieren sich leicht, wobei sich zunächst die Atom-Energie der C-Atome absättigt²⁾. Diese Polymerisation verläuft beim Acetylen sehr heftig und liefert zum Teil auch amorphen oder graphitischen Kohlenstoff sowie auch Wasserstoff: die Absättigung der Atom-Energie im Acetylen liefert so viel Energie, daß die Wasserstoffatome derartig aktiv werden, daß sie sich miteinander verbinden können³⁾ 4).

Was die Exothermität der dreifachen Kohlenstoffbindung betrifft, so beruht diese in letzter Instanz auf der Annahme, daß die freien Atome das Maximum an freier Energie haben⁵⁾: Jedes Zustandekommen einer Verbindung heißt dann nichts anderes als eine Verminderung dieser freien Energie, und jede Verbindung ist, den einzelnen die Verbindung bildenden Atomen gegenüber, exotherm. Diese plausible Annahme wird außerdem durch die ausführlichen \sqrt{a} -Berechnungen van Laars⁶⁾ gesüßt. Betrachtet man schließlich die hypothetische Verbindung $C\equiv C$, so ist auch diese wiederum aus Acetylen herzuleiten, gemäß obigen Überlegungen; nur darf es nicht wundernehmen, daß diese »Verbindung« noch viel aktiver sein würde als Acetylen, obwohl sie zu gleicher Zeit »stärker« ist. Infolge des hohen Gehalts an Atom-Energie würde diese Verbindung noch viel mehr zur Polymerisation neigen als Acetylen.

¹⁾ H. J. Prins, Chem. Weekblad 15, 101 [1918].

²⁾ H. J. Prins, Chem. Weekblad 10, 1003 [1913]; 14, 932 [1917]; 16, 64, 1510 [1919].

³⁾ H. J. Prins, Chem. Weekblad 13, 525 [1916].

⁴⁾ Die bekannte Reaktion $mCO \rightleftharpoons nCO_2 + p(C)$ beruht auf der außerordentlichen Sättigung, welche C-Atome durch Bildung kondensierten Kohlenstoffs erreichen können; die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird beherrscht durch das Verschieben des Gleichgewichts zwischen Atom- und Bindungsenergie in den verschiedenen Substanzen. Die Sättigung durch Polymerisation findet man abgeschwächt auch beim Schwefel wieder.

⁵⁾ H. J. Prins, Chem. Weekblad 16, 693 [1919].

⁶⁾ J. J. van Laar, Journ. chim. phys. 16, 411 [1918].

Lagert sich an $C\equiv C$ Wasserstoff an, so muß zur Spaltung der H_2 -Moleküle Energie geliefert werden, außerdem muß — wenn die C-Atome in $C\equiv C$ nicht genügend Atom-Energie besitzen¹⁾ — auch noch für die teilweise »Aufspaltung« der $C\equiv C$ -Bindung Energie geliefert werden. Andererseits liefert die Bildung von zwei C-H-Bindungen eine gewisse Menge Energie. Es läßt sich also a priori nicht entscheiden, ob Acetylen dem $C\equiv C$ gegenüber endotherm oder exotherm ist; jedenfalls aber ist es den konstituierenden Atomen gegenüber exotherm²⁾.

**381. Otto Diels, Hugo Gärtner und Richard Kaack:
Über Versuche zur Darstellung des Carbonylcyanids und
eine Methode zur Gewinnung ungesättigter Amino-säuren.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1922.)

Bisher ist die Darstellung des Mesoxalsäurenitrils: $CO(CN)_2$ noch nicht gelungen. D. Berthelot und H. Gaudechon³⁾ behaupten zwar, bei der Einwirkung ultravioletter Strahlen oder dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Cyan in sehr kleiner Menge Stoffe erhalten zu haben, die sie als Polymere des Carbonylcyanids ansprechen, doch scheint uns ihre Auffassung eines einwandfreien Beweises zu entbehren.

Da ein näheres Studium des monomeren Carbonylcyanids nach verschiedenen Richtungen hin Interesse bot, so wurde ein anderer Weg zu seiner Darstellung beschritten, der sich in der Ozonisierung geeigneter Derivate des Malonitrils zu bieten schien.

Von diesen wurde zunächst [Oxy-methylen]-malonitril, $HO.HC:C(CN)_2$, geprüft, das nach der Claisenschen Methode leicht gewonnen werden kann und sich durch höchst unangenehme physiologische Eigenschaften auszeichnet. Seine Ozonisation, die zum Mesoxalsäurenitril hätte führen sollen:



ist unter vorsichtig gewählten Versuchsbedingungen in der mannigfaltigsten Weise variiert worden, ohne daß die Bildung von Mes-

¹⁾ was in der Formel $C\equiv C$ nicht zum Ausdruck kommt.

²⁾ Eine zusammenfassende Abhandlung ist in Vorbereitung und wird im Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas erscheinen.

³⁾ C. r. 156, 1766, 1900 [1920].