

über entwässertem Glaubersalz getrocknet und darauf verdampft. Es hinterblieben etwa 2 g einer halbfesten Masse von frischem Geruch, welche sich als ein Gemisch von Diphenyl³⁾ und Phenylacetat erwies. Sie wurde mit verd. Kalilauge einige Zeit gekocht und darauf einer Dampf-Destillation unterworfen. Dabei ging etwas Diphenyl über (Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol 70°). Der Rückstand wurde angesäuert; in der von geringfügigen öligen Beimengungen durch Filtrieren befreiten Lösung konnte darauf mit Bromwasser eine reichliche Menge Tribromphenol erhalten werden. Die saure wäßrige Lösung enthielt ferner eine mit Dampf flüchtige Säure (Essigsäure).

Deventer-Delft (Holland), im März 1925.

149. Erwin Ott: Über die Umwandlungen des Kohlenoxyds unter dem Einfluß der elektrischen Glimmentladung.

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

(Eingegangen am 7. März 1925.)

Die Umwandlungen des Kohlenoxyds, die durch Zufuhr von Wärme oder von elektrischer Energie bewirkt werden, sind schon mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen¹⁾. Es wurde dabei stets die Bildung von Kohlendioxyd und die Entstehung einer braunen, fest an den Glaswandungen haftenden Haut beobachtet, der nach den Analysen von Brodie¹⁾ und von Berthelot²⁾ die Zusammensetzung eines Kohlen-suboxydes von der Formel C_4O_3 zukommen soll. Beim Erhitzen des Kohlenoxyds auf 500—550° erhielt Berthelot nur Kohlendioxyd, ohne das entsprechende Suboxyd, und vermutet, daß dieses gasförmig dem Kohlenoxyd beigemischt sein könnte, ohne jedoch den Nachweis dafür, sowie für die vermutete Formel C_2O , entsprechend einem hypothetischen Anhydrid der Glykolsäure, erbringen zu können³⁾. Beim Erhitzen auf 300—400° zersetzt sich das durch die elektrische Entladung erhaltene Suboxyd C_4O_3 unter Bildung von Suboxyden mit geringeren Sauerstoff-Gehalten. Später haben O. Diels und B. Wolf⁴⁾ aus dem monomolekularen Kohlen-suboxyd C_3O_2 , das sich bei Gegenwart von Verunreinigungen, z. B. Phosphorverbindungen, schon im Laufe eines Tages polymerisiert, ein rotbraunes Polymeres von ähnlichen Eigenschaften erhalten, wie sie früher bei den aus Kohlenoxyd dargestellten Suboxyden beobachtet worden waren.

Dieser komplizierte Reaktionsmechanismus bei den bisher studierten Umwandlungen des Kohlenoxyds ließ eine Neuuntersuchung mit dem Ziel, wennmöglich die primären Vorgänge dabei festzuhalten, als wünschenswert erscheinen. Da nach den vorhandenen übereinstimmenden Angaben der

¹⁾ Dieser Kohlenwasserstoff ist wohl durch Einwirkung des Peroxydes auf zuerst gebildetes Benzol entstanden.

²⁾ Tait und Andrews, *Ann. d. Physik* **112**, 272 [1861]. — Brodie, *A.* **169**, 270 [1873]. — Berthelot, *C. r.* **82**, 1362 [1876], **112**, 594 [1891], **142**, 533 [1906]; *Bl.* [2] **26**, 102 [1876]; *A. ch.* [5] **10**, 72 [1877], [6] **24**, 126 [1891]; Zusammenstellung in der Monographie „Die Kohlen-suboxyde“ von Ed. Donath und O. Burian, *Sammlung Ahrens-Herz* **17**, 469 [1924].

³⁾ *C. r.* **82**, 1362.

⁴⁾ *C. r.* **142**, 535.

⁵⁾ *B.* **39**, 692 [1906].

verschiedenen Autoren bei der Anwendung von höheren Temperaturen mit dem Eintritt von sekundären, gänzlich unkontrollierbaren Zersetzungserscheinungen gerechnet werden muß, erschien von vornherein die Einwirkung der elektrischen Glimmentladung, die in der Literatur merkwürdigerweise auch als „stille“ oder „dunkle“ elektrische Entladung bezeichnet wird, obwohl keines von beiden zutrifft, als das für den erstrebten Zweck allein gegebene.

Leitet man reines und trocknes Kohlenoxyd durch einen gewöhnlichen Siemensschen Ozonisorator (10 Röhren), so ist bereits kurze Zeit nach dem Einschalten des Funken-Induktors an dem austretenden Gas der charakteristische Geruch des monomolekularen Kohlensuboxyds C_3O_2 mit aller Deutlichkeit wahrzunehmen, während Barytwasser die Bildung von Kohlendioxyd anzeigt. Das Suboxyd kann durch Vorschalten einer Waschflasche mit einer Lösung von Anilin in Xylol, aus der sich bald ein Niederschlag von Malonanilid an der Eintrittsstelle des Gases abscheidet, identifiziert und quantitativ bestimmt werden; der Suboxyd-Gehalt beträgt beim Durchleiten von etwa 1 l Gas pro Stde. 0.03 Vol.-Proz., ein Beweis für die ganz außerordentliche Empfindlichkeit der Geruchsreaktion. Nach mehrstündiger Dauer des Versuchs beginnt sich an den der elektrischen Glimmentladung ausgesetzten Stellen der Röhren allmählich ein ockergelber Belag zu bilden. Zur Verfolgung der quantitativen Verhältnisse wurden anstelle des Siemensschen Apparates einzelne oder Doppelröhren der gleichen Konstruktion, aber natürlich ohne die hier nicht notwendigen Quecksilberschlüsse, verwendet, die Röhren wurden vor Beginn der Versuche auf der analytischen Wage tariert, aus der Gewichtszunahme die Menge der polymeren Suboxyde bestimmt, gleichzeitig durch eine Spiralwaschflasche mit Anilin-Lösung das monomolekulare C_3O_2 aus dem Gasgemisch zurückgehalten, und in Form von Malonanilid zur Wägung gebracht, zuletzt das Kohlendioxyd durch Barytwasser gemessen. Nach Ausschaltung der Fehlerquellen, deren größte ein wenn auch nur geringer Gehalt des verwendeten Kohlenoxyds an Luft-Sauerstoff ist, weil derselbe nach dem Passieren der Entladungsröhren als Kohlendioxyd in Erscheinung tritt, ergibt sich, daß die Summe der gebildeten Suboxyde zu dem gleichzeitig gebildeten Kohlendioxyd stets in demjenigen stöchiometrischen Verhältnis steht, das sich aus der Reaktionsgleichung $4 CO = C_3O_2 + CO_2$ berechnen läßt.

Somit ist als der primäre Vorgang bei der Umwandlung des Kohlenoxyds durch Zufuhr von elektrischer Energie die durch die obenstehende Gleichung wiedergegebene Umwandlung in C_3O_2 und CO_2 zu bezeichnen, sekundär wird unter dem Einfluß der elektrischen Entladungen der größte Teil des entstandenen Suboxydes in Polymerisationsprodukte verwandelt. Man wird kaum fehlgehen, wenn man den analogen Vorgang auch bei den Umwandlungen des Kohlenoxyds bei der Zuführung von Energie in Form von Wärme als den zunächst eintretenden annimmt. Denn daß durch Erhitzen der Polymerisationsprodukte des C_3O_2 eine Zersetzung desselben in komplizierter Weise eintritt, ist bereits durch die Untersuchungen von O. Diels bekannt. Man wird aus diesem Grunde bei der Umwandlung des Kohlenoxyds durch Temperatursteigerung den primären Vorgang kaum in so durchsichtiger Weise wie bei der Umwandlung durch Zuführung von elektrischer Energie von den sekundären Vorgängen trennen können, umsomehr, als beim Überleiten von Kohlenoxyd über eine glühende Platin-

spirale, unter welchen Versuchsbedingungen empfindliche Zwischenprodukte noch am besten nachgewiesen werden können, keine Bildung von Suboxyden stattfindet; sondern lediglich jede Spur von Sauerstoff zu Kohlendioxyd verbrannt wird, weshalb dieses Verfahren zur Gewinnung eines möglichst von Sauerstoff freien Kohlenoxyds für die Feststellung der oben besprochenen stöchiometrischen Verhältnisse Anwendung fand.

Was die Farbe der abgeschiedenen Beläge anbetrifft, so ist sie, wie schon erwähnt, bei Anwendung des Siemensschen Ozonisators mit 10 Röhren gelb. Wendet man dagegen nur eine Doppelröhre an, wodurch die Entladung auf einen viel kleineren Raum konzentriert wird, so tritt zwar an der Eintrittsstelle des Gases in die Entladungszone noch die gelbe Farbe des Belages auf, mit steigender Konzentration des gebildeten Suboxyds bildet sich aber fast ohne Übergang die von den früheren Beobachtern beschriebene tiefbraune Haut. Bei der großen Konzentration der Entladung bei Anwendung von nur einer Einzelröhre tritt die gelbe Zone nur noch gerade eben an der Eintrittsstelle des Gases auf und geht sogleich in die tief braune über.

Der Gehalt des aus dem Apparat austretenden Kohlenoxyds an monomolekularem Kohlen-suboxyd C_2O_2 ist bei Verwendung einzelner Entladungsröhren ganz wesentlich geringer als bei Anwendung des Siemensschen Apparates. Im ersteren Fall betrug er 0.005 Vol.-Proz. des Kohlenoxyds (bei Anwendung von drei hintereinander geschalteten Röhren) bis 0.008 Vol.-Proz. (bei Anwendung von nur einer Röhre), während bei Verwendung des Siemensschen Apparates 0.03 Vol.-Proz. erhalten werden können. Es ist daraus der polymerisierende Einfluß der Glimmentladung auf das Kohlen-suboxyd sehr deutlich zu erkennen.

Im Gegensatz zu den Angaben der früheren Bearbeiter war das erhaltene Polymerisationsprodukt in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, unterscheidet sich somit auch von dem zerfließlichen Polymerisationsprodukt des C_2O_2 , wie es beim Stehenlassen desselben in Lösungen erhalten wird, in kochendem Wasser ging es aber völlig in Lösung. Die Lösung reagiert sauer und besitzt einen ausgesprochenen Caramel-Geruch.

Beschreibung der Versuche.

Das aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure entwickelte Kohlenoxyd wurde aus einem Gasometer über eine 20 cm lange Spirale aus 1 m Platindraht (Durchmesser 0.3 mm), die durch einen Strom von 4 Amp. zur Rotglut erhitzt wird, geleitet, alsdann durch zwei Waschflaschen mit Kalilauge (1:1) gewaschen, durch eine lange U-Röhre mit Chlorcalcium und Ätzkalistücken und eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure getrocknet und in einem Strome von $1\frac{1}{2}$ —2 l pro Stde. durch die Entladungsröhren geleitet. Beim Austritt wurde das Gasgemisch zuerst durch eine Spiralschwaschflasche, enthaltend 25 ccm einer Lösung von 5 g Anilin in 20 ccm trockenem Xylol, gewaschen. Das sich an der Eintrittsstelle fast vollständig abscheidende Malonanilid wurde nach dem Auswaschen mit wenig Xylol und mit Äther direkt in reinem Zustande gewonnen. Die Kohlenensäure wurde durch eine zweite Waschflasche, enthaltend 100—150 ccm $n/10$ -Barytwasser, zurückgehalten und durch Titration bestimmt. Beim Versuch I wurde eine einfache, bei II eine doppelte Entladungsröhre angewandt, bei III zuerst die Doppelröhre, dahinter die einfache Röhre eingeschaltet.

Es wurden die folgenden Mengen von den drei Reaktionsprodukten erhalten:

I. 28 l Kohlenoxyd wurden im Laufe von 20 Stdn. durch die einfache Röhre geleitet. Es wurden 48 ccm n_{10} -Ba(OH)₂-Lösung verbraucht, entsprechend 0.1056 g CO₂, in der Entladungsröhre hatten sich 0.1415 g Polymere abgeschieden, die Menge des Malonanilids betrug 0.024 g, was 0.0067 g C₈O₂ entspricht (0.008 Vol.-Proz. des Kohlenoxyds).

0.1056 g CO₂ sind äquivalent 0.163 g C₈O₂.
Gefundene Summe der Suboxyde 0.148 g.

II. 16 l Kohlenoxyd wurden im Laufe von 9 Stdn. durch die Doppelröhre geleitet. Es wurden 27 ccm n_{10} -Ba(OH)₂-Lösung verbraucht, entsprechend 0.0594 g CO₂, in der Entladungsröhre hatten sich 0.0869 g Polymere abgeschieden, die Menge des Malonanilids betrug 0.012 g, was 0.0034 g C₈O₂ entspricht (0.007 Vol.-Proz. des Kohlenoxyds).

0.0594 g CO₂ sind äquivalent 0.0920 g C₈O₂.
Gefundene Summe der Suboxyde 0.0903 g.

III. 31.5 l Kohlenoxyd wurden im Laufe von 17 Stdn. zuerst durch die Doppelröhre, dann durch die dahinter geschaltete einfache Röhre geleitet. Es wurden 58.4 ccm n_{10} -Ba(OH)₂-Lösung verbraucht, entsprechend 0.128 g CO₂, in der ersten Doppelröhre hatten sich 0.1044 g Polymere abgeschieden, in der zweiten einfachen Röhre 0.0824 g, die Menge des Malonanilids betrug 0.0185 g, was 0.0051 g C₈O₂ entspricht (0.005 Vol.-Proz. des Kohlenoxyds).

0.128 g CO₂ sind äquivalent 0.198 g C₈O₂.
Gefundene Summe der Suboxyde 0.192 g.

Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. Heinrich Finken bin ich für seine geschickte Hilfe, mit der er mich auch bei dieser Untersuchung unterstützt hat, sehr zu Dank verpflichtet.

160. Sven Bodfors: Der Mechanismus der Fischerschen Indol-Synthese (I.).

(Eingegangen am 2. März 1925.)

Die von E. Fischer¹⁾ entdeckte und ausführlich untersuchte Entstehung von Indol-Derivaten aus Keton-arylhydrazonen entbehrt bis jetzt noch einer annehmbaren Erklärung. Der Entdecker selbst behauptet, ohne irgendeine Hypothese aufzustellen, „daß die modernen Formeln in diesem Falle ein recht unvollkommener Ausdruck der tatsächlichen Beobachtungen sind“. Vielleicht hat der Meister geahnt, daß wir erst mit einer Weiterentwicklung der jetzigen Konstitutionsformeln, z. B. unter Berücksichtigung der „Nebervalenzen“ usw., der Lösung des Problems näher kommen würden; von einer solchen Möglichkeit soll aber hier nicht weiter die Rede sein.

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Keton-anile hat Reddelien²⁾ einen Versuch gemacht, die fragliche Reaktion zu erklären. Nach einer Erweiterung von Wieland³⁾, durch welche auch die Indol-Umlagerung bei Verwendung sekundärer Hydrazone in das System eingereiht werden kann, scheint die Hypothese a priori annehmbar. Da die Indol-Synthese in der organischen Chemie eine sehr große Rolle spielt, habe ich es für nützlich gehalten, die Hypothese von Reddelien an dieser Stelle

¹⁾ B. 17, 559 [1884]; Zusammenfassung vergl. E. Fischer, Gesammelte Werke, Berlin 1924.

²⁾ A. 888, 179 [1912].

³⁾ Wieland, Die Hydrazine, S. 124.