

**409. Otto Diels und Karl Hansen: Zur Kenntnis des Kohlensuboxyds.**

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

(Eingegangen am 6. Oktober 1926.)

Bei der Neudarstellung der von O. Diels und L. Lalin<sup>1)</sup> aus Kohlen-suboxyd und Ameisensäure dargestellten Verbindung  $C_3O_2$ ,  $2 H.COOH$  zeigte sich, daß, abgesehen von zwei Versuchen, bei denen das Produkt — wie früher — in vortrefflicher Ausbeute und mit allen von seinen Entdeckern beschriebenen Eigenschaften erhalten wurde, alle Bemühungen zu seiner Gewinnung scheiterten. Die völlige Aufklärung dieser merkwürdigen Beobachtung ist bis jetzt nicht gelungen, aber es scheint so, als ob das — allerdings auch bei den früheren Versuchen — als Lösungsmittel bei der Reaktion verwendete flüssige Schwefeldioxyd an dem Mißerfolge beteiligt ist. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß bei Gegenwart kleinster Mengen gewisser Stoffe, wie z. B. winziger Gummi-Partikelchen, einer Spur Schwefel oder dergl., Kohlensuboxyd und Schwefeldioxyd sich bei tiefer Temperatur zu einer festen, weißen Substanz verbinden, die durch große Luft-Empfindlichkeit und Zersetzlichkeit ausgezeichnet ist<sup>2)</sup>.

Dieser Stoff hat sich bis jetzt in einwandfreier Weise nicht analysieren lassen, und auch aus seinem Verhalten läßt sich kein klares Bild seiner Zusammensetzung gewinnen. Da aber seine Entstehung mit dem Austritt von Kohlendioxyd verbunden ist, so kann man vielleicht an eine Wechselwirkung der beiden Oxyde in folgendem Sinne denken:



wobei es natürlich zunächst dahingestellt bleiben muß, ob die Substanz dieser einfachen Formel entspricht oder ein Polymeres davon vorstellt. Auch mit der Möglichkeit ist zu rechnen, daß zunächst eine Polymerisation des Kohlensuboxyds eintritt, und daß dann das Polymere unter Abstoßung von Kohlendioxyd mit Schwefeldioxyd reagiert.

Die Neigung des Kohlensuboxyds zur Polymerisation, die — je nach dem Grade seiner Reinheit — nach kürzerer oder längerer Zeit spontan eintritt<sup>3)</sup>, ist so groß, daß manche seiner Reaktionen, wie z. B. die mit Malonsäure<sup>4)</sup>, durch eine primär einsetzende Polymerisation ihre Deutung finden. Das so gebildete Polymere reagiert dann sekundär mit der betreffenden Verbindung.

Auf diese Weise läßt sich auch das Verhalten des Kohlensuboxyds gegen tertiäre Basen deuten. Diese reagieren mit verschwindenden Ausnahmen überaus glatt mit Kohlensuboxyd unter Bildung amorpher, meist gelb oder orange gefärbter Anlagerungsprodukte. Das Verhältnis, in welchem hierbei die Addenden zusammentreten, ist ein sehr verschiedenes:

<sup>1)</sup> B. 41, 3430 [1908].

<sup>2)</sup> Allerdings ist auch bei möglichstem Ausschluß derartiger Stoffe die glatte Vereinigung von Kohlensuboxyd und Ameisensäure — wie früher — nicht gelungen, so daß vielleicht noch andere negative Katalysatoren beteiligt sind.

<sup>3)</sup> B. 40, 361 [1907].

<sup>4)</sup> A. 439, 76 [1924].

Base	Verhältnis Base : Kohlensuboxyd
Isochinolin .....	1 : 1
Chinolin .....	1 : 2
Chinaldin .....	1 : 2
Nicotin .....	1 : 3
Kodein .....	1 : 5
Atropin .....	1 : 5
Chinin .....	1 : 7

Eine Vorstellung darüber, wie sich das Kohlensuboxyd an die Moleküle dieser Basen anlagert, hat sich nicht gewinnen lassen; um so weniger als sämtliche Anlagerungsprodukte amorph sind, sich nicht reinigen lassen und als sich kein Mittel finden ließ, ihre Molekulargröße zu ermitteln. Eindeutige Umwandlungen oder Spaltungen, die auf den Bau des Moleküls bindende Schlüsse erlauben, sind ebensowenig durchführbar. Die Beobachtung, daß das aus Isochinolin und Suboxyd gewonnene — besonders einfach zusammengesetzte — Anlagerungsprodukt mit Wasser unter Bildung von malonsaurem Isochinolin reagiert, dürfte höchstens beweisen, daß die Verankerung dieser beiden Moleküle eine lockere ist. Wie die Verhältnisse bei den komplizierter zusammengesetzten Produkten liegen, geht daraus nicht hervor.

Den tertiären Aminen analog verhält sich Triäthylphosphin. Auch seine polymerisierende Kraft ist so groß, daß zunächst 4 Mol. Kohlensuboxyd zu einem Polymeren zusammengeschlossen werden. Der so entstehende Komplex nimmt dann weiter 1 Mol. des Phosphins auf. Auch dieses Anlagerungsprodukt ist amorph.

Vielleicht handelt es sich bei allen diesen Stoffen um wahre „Molekülverbindungen“, die ihre Entstehung der Betätigung von Nebenvalenzen verdanken, an denen das Molekül des Kohlensuboxyds reich zu sein scheint.

### Beschreibung der Versuche.

Beobachtungen bei der Darstellung des Kohlensuboxyds.

Das nach dem Verfahren von E. Ott und K. Schmidt<sup>5)</sup> durch thermische Zersetzung von Diacetyl-weinsäure-anhydrid gewonnene Kohlensuboxyd enthält als Rohprodukt reichliche Mengen von Keten, das sich sehr leicht und schnell zu dem von Chick und Wilsmore<sup>6)</sup> eingehend untersuchten Diketo-cyclobutan polymerisiert. Von diesem muß das Kohlensuboxyd vor weiterer Verwendung sorgfältig befreit werden, da sonst störende Nebenreaktionen stattfinden.

Bei der Zersetzung der Dämpfe des Diacetyl-weinsäure-anhydrids in der Hitze entsteht zwar als Nebenprodukt in der Hauptsache Essigsäure, allein, wenn man sich des von Edwards und Orton<sup>7)</sup> angegebenen Verfahrens bedient, um mit Hilfe von 2.4-Dichlor-anilin Essigsäure-anhydrid neben viel Essigsäure nachzuweisen, so zeigt sich, daß auch Essigsäure-anhydrid in nicht unbeträchtlicher Menge gebildet wird. Durch dessen thermische Zersetzung am Glühdraht dürfte das Keten entstehen<sup>8)</sup>.

<sup>5)</sup> B. 55, 2126 [1922].

<sup>6)</sup> Soc. 93, 946 [1908].

<sup>7)</sup> Soc. 99, 1181 [1911].

<sup>8)</sup> Soc. 91, 1938 [1907].

## Kohlensuboxyd und Schwefeldioxyd.

a) Ohne Verdünnungsmittel: Werden 5 ccm Kohlensuboxyd bei etwa  $-70^{\circ}$  in 10 ccm flüssiges Schwefeldioxyd eingeleitet, so beginnt sich die Flüssigkeit nach anfänglicher Opalescenz alsbald milchig zu trüben, und nach Verlauf von mehreren Stunden hat sich eine reichliche Menge eines weißlich-gelben Produktes abgeschieden.

Es stellte sich heraus, daß das Suboxyd bei der Überdestillation in die Reaktionsgefäße winzige Gummi-Partikelchen mitreißt, und daß diese offenbar die Reaktion mit Schwefeldioxyd katalytisch beeinflussen.

Zum Beweise hierfür wurden gleichzeitig zwei Versuche angesetzt: In ein Bombenrohr wurden ohne besondere Vorsichtsmaßregeln bei  $-40^{\circ}$  bis  $-50^{\circ}$  zu 6 ccm Schwefeldioxyd etwa 2 ccm Kohlensuboxyd destilliert und schließlich einige winzige Stückchen Gummischlauch hinzugefügt.

Gleichzeitig wurden in einem zweiten Rohre beide Substanzen in demselben Mengenverhältnis unter peinlichem Ausschluß von Gummiverbindungen zusammengebracht.

Es zeigte sich, daß sich in dem mit Gummistückchen beschickten Rohre das Einwirkungsprodukt bereits nach 1—2-stdg. Stehen bei  $-60^{\circ}$  bis  $-70^{\circ}$  in beträchtlicher Menge ausschied, während in dem zweiten Rohre keine Veränderung wahrzunehmen war.

Bei weiteren Versuchen wurde festgestellt, daß auch reiner, krystallisierter Schwefel in derselben Weise wirkt, wie Gummi.

b) Mit Äther als Verdünnungsmittel: In einem birnenförmigen Gefäß werden in 30 ccm absol. Äther bei  $-70^{\circ}$  20 ccm trocknes Schwefeldioxyd geleitet. Hierzu destilliert man 10 ccm Kohlensuboxyd und trägt einige Kryställchen reinen Schwefel ein. Man verschließt dann das Gefäß mit einem Chlorcalcium-Rohr und überläßt es in einer Kältemischung sich selbst. Nach kurzer Zeit beginnt die Lösung zu opalescieren, dann sich milchig zu trüben. Dabei ist sorgfältig darauf zu achten, daß die Temperatur der Kühlflüssigkeit — es wurde durch flüssige Luft gekühlter Alkohol verwendet — nicht über  $-40^{\circ}$  bis  $-50^{\circ}$  steigt. Nach etwa 24 Stdn. hat sich eine ansehnliche Menge des Reaktionsproduktes abgeschieden. Man gießt sorgfältig Äther und überschüssiges Schwefeldioxyd ab und dekantiert 5—6-mal mit stark gekühltem Äther bei etwa  $-60^{\circ}$ . Alsdann wird bei derselben tiefen Temperatur das Gefäß an die Saugpumpe angeschlossen und evakuiert, bis der Rückstand trocken geworden ist.

Eigenschaften des aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{C}_3\text{O}_2$  sich bildenden Produktes.

Die Verbindung ist nahezu farblos mit einem schwachen Stich ins gelbliche. Sie ist gegen Temperatur-Erhöhung und Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich. Wird eine Probe des trocknen Produktes an die Luft gebracht, so zerfließt es innerhalb weniger Sekunden unter Abgabe von Schwefeldioxyd zu einer bernsteingelben Flüssigkeit.

Übergießt man im Darstellungsgefäß das Reaktionsprodukt mit Wasser, so löst es sich unter gelinder Erwärmung auf, und beim Eindunsten der entstandenen Lösung im Vakuum hinterbleibt ein klarer Sirup, der indessen weder krystallisiert, noch durch Destillation gereinigt werden kann, und von dem definierte Derivate nicht gewonnen werden konnten.

Beim Zusammenbringen des Reaktionsproduktes mit reinem Methylalkohol entsteht unter Erwärmung eine klare Lösung, die beim Eindunsten im Hochvakuum einen Sirup hinterläßt, der im Hochvakuum — allerdings

unter partieller Zersetzung — destilliert werden kann. Bei 0.7—1 mm Druck geht bei 80—100° eine schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit über, die noch mehrere Male im Hochvakuum destilliert wurde.

0.2264 g Sbst.: 0.3553 g CO<sub>2</sub>, 0.1100 g H<sub>2</sub>O. — 0.1631 g Sbst.: 0.2518 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O. — 0.2276 g Sbst.: 0.0695 g BaSO<sub>4</sub>.

Gef. C 42.81, 42.12, H 5.44, 5.90, S 4.19.

Die Analyse läßt es zweifelhaft erscheinen, ob in der Substanz eine reine Verbindung vorliegt. Wahrscheinlicher ist es, daß der Schwefel in gelöster Form vorhanden ist, denn auch die durch 3-malige Destillation im Hochvakuum gereinigte Substanz läßt bei längerem Stehen kleine rhombische Krystalle ausfallen, die sich durch ihre Eigenschaften als Schwefel zu erkennen geben.

### Additionsprodukt Kohlenoxyd-Isochinolin.

(Verhältnis 1 : 1).

In 50 ccm absol. Äther werden bei 0° 6 g Kohlenoxyd eingeleitet. Zu dieser Flüssigkeit läßt man dann eine gleichfalls auf 0° abgekühlte Lösung von 12 g Isochinolin in 40 ccm reinem Äther langsam hinzutropfen. Dabei erzeugt jeder einfallende Tropfen sofort eine starke Trübung, die sich als Niederschlag abscheidet. Nach 1-stdg. Stehen saugt man diesen ab, wäscht ihn mit Äther gründlich aus und trocknet ihn im Vakuum-Exsiccator. Die Ausbeute beträgt 12 g.

0.0768 g Sbst.: 0.2037 g CO<sub>2</sub>, 0.0276 g H<sub>2</sub>O. — 0.1050 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 765.8 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.10, H 3.55, N 7.10. Gef. C 72.36, H 4.02, N 7.28.

Die Substanz bildet ein schön goldgelbes Pulver. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt sie nicht. Bei 100° beginnt sie, sich dunkler zu färben, und zerfließt bei 112—115° unt. Zers. zu einer zähen roten Masse.

Läßt man eine ätherische Suspension des Produktes mehrere Tage mit Wasser stehen, so verschmiert die Substanz. Trennt man dann die wäßrige Schicht von der ätherischen und dunstet die erstere im Vakuum-Exsiccator ein, so hinterbleiben zu Büscheln vereinigte, weiche Nadeln, die, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, bei 76° schmelzen. Das zum Vergleich hergestellte malonsaure Isochinolin schmilzt bei 78°. Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Präparate liegt bei 77—78°.

### Additionsprodukt Chinolin-Kohlenoxyd.

(Verhältnis 1 : 2).

5 g Kohlenoxyd werden bei 0° in eine Lösung von 7 g reinem Chinolin in 30 ccm absol. Äther eingeleitet. Schon während des Einleitens beginnt die Lösung, einen rötlich-gelben Körper abzuscheiden, dessen Menge allmählich zunimmt. Nach etwa 20-stdg. Stehen der Reaktionsmasse in Eis ist der Geruch des Suboxyds verschwunden, und es hat sich das Anlagerungsprodukt von bräunlicher Farbe in reichlicher Menge ausgeschieden. Es wird abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Da es sich ebensowenig wie das Isochinolin-Produkt reinigen läßt, mußte es wie dieses roh zur Analyse gebracht werden.

0.1132 g Sbst.: 0.2790 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O. — 0.1996 g Sbst.: 0.4944 g CO<sub>2</sub>, 0.0468 g H<sub>2</sub>O. — 0.1426 g Sbst.: 6.6 ccm N (22°, 763.4 mm). — 0.2617 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 767.8 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, 2 C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.92, H 3.39, N 5.28.

Gef. „ 67.24, 67.57, „ 4.73, 2.62, „ 5.27, 5.30.

Die Substanz schmilzt unscharf bei etwa 115<sup>0</sup> unter Zersetzung.

Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure tritt merkwürdigerweise ein starker Geruch nach Phenol (?) auf. Mit Phenyl-hydrazin erhält man bei vorsichtigem Arbeiten ein Phenyl-hydrazid: Beim Übergießen des Chinolin-Kohlensuboxyd-Produktes mit Phenyl-hydrazin beobachtet man eine mäßige Erwärmung, und bei vorsichtiger Steigerung der Temperatur tritt zunächst Lösung ein. Kühlt man dann ab, so läßt sich mit verd. Essigsäure ein ocker-gelbes, amorphes Pulver ausfällen, das durch Lösen in Eisessig und erneutes Fällen mit verd. Essigsäure gereinigt werden kann. Es wurde mit Wasser gewaschen und — bei 60<sup>0</sup> im Vakuum getrocknet — zur Analyse gebracht.

0.1008 g Sbst.: 0.2493 g CO<sub>2</sub>, 0.0399 g H<sub>2</sub>O. — 0.0897 g Sbst.: 8.0 ccm N (14<sup>0</sup>, 763.2 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, 2 C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.NH<sub>2</sub>. Ber. C 67.56, H 4.02, N 11.26.  
Gef. „ 67.47, „ 4.42, „ 11.09.

#### Additionsprodukt Chinaldin-Kohlensuboxyd. (Verhältnis 1 : 2).

Es entsteht unter denselben Bedingungen, wie das aus Chinolin gewonnene Produkt, besitzt eine dunkelcarminrote Farbe und läßt sich ebensowenig reinigen, wie die anderen Verbindungen.

0.2178 g Sbst.: 0.5396 g CO<sub>2</sub>, 0.0699 g H<sub>2</sub>O. — 0.2292 g Sbst.: 9.2 ccm N (19<sup>0</sup>, 764 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N, 2 C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.82, H 3.22, N 5.01. Gef. C 67.59, H 3.59, N 4.84.

#### Additionsprodukt Nicotin-Kohlensuboxyd. (Verhältnis 1 : 3).

Diese Verbindung — in analoger Weise wie die bereits beschriebenen dargestellt — stellt ein lockeres, amorphes, orangegelbes Pulver dar, dessen Schmelzpunkt unscharf bei etwa 100<sup>0</sup> liegt. Die Substanz verharzt an der Luft innerhalb weniger Stunden.

0.2057 g Sbst.: 0.4613 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O. — 0.3549 g Sbst.: 23.85 ccm N (19<sup>0</sup>, 768.1 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, 3 C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 62.29, H 3.82, N 7.65. Gef. C 61.18, H 3.37, N 7.81.

#### Additionsprodukt Kodein-Kohlensuboxyd. (Verhältnis 1 : 5).

Bei der Reaktion zwischen Kohlensuboxyd und Kodein läßt sich Äther weniger gut als Lösungsmittel verwenden. In diesem Falle ist es zweckmäßiger, mit reinem Essigester zu arbeiten, der sich aus dem käuflichen Präparat nach der Vorschrift von Wade<sup>9)</sup> bequem darstellen läßt. 2 g Kohlensuboxyd werden bei 0<sup>0</sup> in etwa 30 ccm reinen Essigester geleitet. Als-dann tropft man langsam eine eisgekühlte Lösung von 2 g Kodein in 40 ccm reinem Essigester hinzu. Jeder Tropfen erzeugt einen gelblichen Niederschlag, der sich allmählich als prachtvoll orangefarbenes Pulver zu Boden setzt. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab, wäscht mehrmals mit reinem Essigester, zuletzt mit absol. Äther und trocknet das Produkt im Vakuum. Die Ausbeute beträgt etwa 3 g.

<sup>9)</sup> Soc. 87, 1667 [1905].

0.2968 g Sbst.: 0.6393 g CO<sub>2</sub>, 0.1086 g H<sub>2</sub>O. — 0.4294 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 761.4 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>, 5 C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 61.97, H 3.28, N 2.19. Gef. C 58.76, H 4.09, N 2.20.

Die Verbindung schmilzt unscharf bei 155–160° unt. Zers. Gegen Luft-Sauerstoff und -Feuchtigkeit ist sie sehr beständig.

Additionsprodukt Atropin-Kohlensuboxyd.

(Verhältnis 1 : 5).

Auch diese Verbindung läßt sich sehr bequem unter Verwendung von Essigester als Lösungsmittel darstellen. Das sich zunächst abscheidende Produkt sieht schwefelgelb aus, färbt sich aber bald etwas dunkler und schmilzt unscharf bei 115–120°. Es ist an der Luft völlig beständig.

0.2316 g Sbst.: 0.4953 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O. — 0.3188 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 760.7 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>, 5 C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 61.05, H 3.65, N 2.22. Gef. C 58.37, H 3.69, N 2.45.

Additionsprodukt Chinin-Kohlensuboxyd.

(Verhältnis 1 : 7).

Das in Essigester-Lösung dargestellte Produkt besitzt eine orangegelbe Farbe, schmilzt bei etwa 135° unt. Zers. und verharzt an der Luft innerhalb von 3–4 Tagen.

0.2022 g Sbst.: 0.4412 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O. — 0.2991 g Sbst.: 9.4 ccm N (23.3°, 752.7 mm). — 0.2608 g Sbst.: 8.7 ccm N (22°, 757.9 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 7 C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 61.50, H 3.00, N 3.50. Gef. C 59.53, H 4.16, N 3.51, 3.76.

#### 410. O. Hinsberg: Bemerkung.

(Eingegangen am 23. September 1926.)

In seinem im September-Heft der „Berichte“ erschienenen Gedenkblatt für W. Körner bespricht R. Anschütz<sup>1)</sup> u. a. die von Körner erhobenen Prioritäts-Ansprüche auf die Darstellung des Chinoxalins. Ich erlaube mir, den Ausführungen von Anschütz im Folgenden eine kurze Ergänzung beizufügen: Ich habe bereits in den Jahren 1882 und 1883<sup>2)</sup> zwei Verbindungen beschrieben, welche als Abkömmlinge des Chinoxalins aufgefaßt werden müssen, und welche damals schon die entsprechenden Formulierungen erhielten, nämlich das Einwirkungsprodukt von Oxalsäure auf *o*-Toluylen-diamin (später Dioxy-toluchinoxalin benannt) und das daraus durch Einwirkung von PCI<sub>5</sub> entstehende Chlorid (später Dichlor-toluchinoxalin benannt). Meine von Anschütz in seinem Nachruf erwähnte Arbeit aus dem Laboratorium von E. Fischer<sup>3)</sup>, die 1884 erschien, darf als Fortsetzung und Erweiterung dieser früheren, im Göttinger (unter Hübner) bzw. im Freiburger Universitäts-Laboratorium ausgeführten Versuche betrachtet werden.

Bezüglich der ersten Ankündigung der Base C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> durch Körner im Jahre 1881<sup>3)</sup> wäre zu bemerken, daß sie weder Darstellungsweise noch Analysen, noch Angaben über den Schmelzpunkt und Siedepunkt enthält. Als einzige physikalische Eigenschaft wird die strahlig-krystallische Struktur angegeben.

<sup>1)</sup> B. 59, 102/3 (A) [1926].      <sup>2)</sup> B. 15, 2690 [1882], 16, 1531 [1883].

<sup>3)</sup> B. 17, 318 [1884].      <sup>4)</sup> Ref. B. 15, 528 [1882].