

**190. Otto Diels: Zur Frage des „Pentacarbondioxyds“.**

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

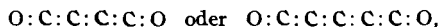
(Eingegangen am 26. April 1938.)

Die HHrn. A. Klemenc, R. Wechsberg und G. Wagner<sup>1)</sup> berichteten vor 4 Jahren „über das Verhalten von Kohlensuboxyd und die in homogener Gasphase verlaufende Reaktion  $C_3O_2 \rightleftharpoons CO_2 + C_2$ “, und vor etwa  $\frac{3}{4}$  Jahren teilten A. Klemenc und G. Wagner<sup>2)</sup> mit, daß bei diesem Vorgang in geringer Menge ein Stoff von der Zusammensetzung  $C_5O_2$  gebildet wird, dem sie den Namen Pentacarbondioxyd und die Struktur  $OC:C:C:CO$  beilegten.

An und für sich war das Hauptergebnis ihrer Untersuchung nicht unwahrscheinlich, denn durch die Entdeckung des Kohlensuboxydes  $C_3O_2$  durch O. Diels und B. Wolf<sup>3)</sup> im Jahre 1906 hatte sich die Möglichkeit erschlossen, weitere „Suboxyde“ des Kohlenstoffs aufzufinden, zumal bereits früher B. C. Brodie<sup>4)</sup> und M. Berthelot<sup>5)</sup> die Vermutung ausgesprochen hatten, daß es vielleicht eine homologe Reihe von Kohlensuboxyden gäbe, deren Glieder sich durch die Gruppe CO voneinander unterscheiden:  $C_2O$ ,  $C_3O_2$ ,  $C_4O_3$ ,  $C_5O_4$  usw.

Auf eine ähnliche Möglichkeit habe ich selbst in einer zusammenfassenden Darstellung<sup>6)</sup> über das Kohlensuboxyd aus dem Jahre 1926 in folgenden Sätzen abermals hingewiesen:

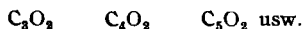
„Da sich nun im Bestehen des Kohlensuboxydes die Existenzmöglichkeit der auffallenden Gruppierung  $:C:C:C:$  gezeigt hat, so erscheint es keineswegs ausgeschlossen, daß ähnlich gebaute Kohlensuboxyde mit längerer Kette, wie z. B.



dargestellt werden können.

Es erscheint mir nicht unmöglich, daß bei der Polymerisation des Kohlensuboxyds — sofern sie nicht bei niedriger Temperatur verläuft — durch Abstoßung von CO-Gruppen und Zusammenschluß der dadurch freiwerdenden Reste ähnliche Kombinationen in polymerer Form auftreten.

Falls diese Erwägungen richtig sind, wird man eine homologe Reihe von Kohlensuboxyden aufstellen können, bei der die Homologie auf dem Hinzutritt von Kohlenstoff beruht:



Man würde also im Fortschreiten dieser Reihen zu Gebilden gelangen, bei denen allmählich der Einfluß des Sauerstoffs dem Kohlenstoff gegenüber unterliegt und bei denen sich immer mehr der Charakter des Kohlenstoffs ausprägt.“

Durch die oben genannte Mitteilung der HHrn. A. Klemenc und G. Wagner<sup>2)</sup> schien diese Prognose verwirklicht, und niemand hätte, falls dem so ist, mehr Grund zur Befriedigung als ich selbst!

Leider aber vermag ich der Ansicht der Autoren nicht beizutreten, die aus dem Ergebnis ihrer Untersuchung „mit großer Sicherheit“ auf die Existenz des „Pentacarbondioxyds“ schließen. Die Bedenken gegen ihre Auffassung scheinen mir vielmehr so schwer zu sein, daß ich mir auf Grund vieljähriger Erfahrungen auf dem Gebiete der Kohlensuboxyde die folgenden Einwände nicht versagen kann:

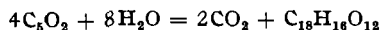
<sup>1)</sup> Ztschr. physik. Chem. (A) **170**, 97 [1934].      <sup>2)</sup> B. **70**, 1880 [1937].

<sup>3)</sup> B. **39**, 689 [1906].      <sup>4)</sup> A. **169**, 270 [1873].

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France [2] **26**, 101 [1876].      <sup>6)</sup> Ztschr. angew. Chem. **39**, 1025 [1926].

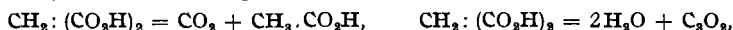
1) Es ist richtig, daß die Autoren die Zusammensetzung des von ihnen in winziger Menge gewonnenen Gases durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ermittelt und annähernd dem Ausdrucke  $C_5O_2$  entsprechend gefunden haben. Aber die Analyse beschränkt sich lediglich auf die Feststellung des Volums  $CO_2$ , das bei der Verbrennung einer bestimmten Menge des „Pentacarbondioxydes“ entsteht. Über die wichtige Frage, ob das untersuchte Gas wasserstofffrei ist, wird leider keine Angabe gemacht. Und doch ist sie sehr wichtig, da nach meinen Beobachtungen  $C_3O_2$ , das aus Malonsäure hergestellt ist, sehr häufig durch wasserstoffhaltige Verbindungen verunreinigt bzw. mit ihnen verbunden ist.

Daß das gefundene Molekulargewicht von etwa 90 auch auf viele andere Verbindungen ebensogut stimmen könnte, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, und auch die Zersetzung des „Pentacarbondioxyds“ mit Wasser, die sich nach der Gleichung:



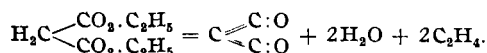
abspielen und zu einer Tricarbonensäure führen soll, ist keineswegs aufgeklärt!

2) Außerordentlich befremdend erscheint die Tatsache, daß das „Pentacarbondioxyd“ von den Verff. bisher nur aus nach der Methode von O. Diels und G. Meyerheim<sup>7)</sup>, d. h. durch Erhitzen von freier Malonsäure mit  $P_2O_5$ , gewonnenem Kohlensuboxyd dargestellt werden konnte. Bei dieser Zersetzung, bei der sich gleichzeitig folgende Vorgänge abspielen:



entstehen nebeneinander in beträchtlichen Mengen  $CO_2$ ,  $C_3O_2$ ,  $CH_2 \cdot CO_2H$ , außerdem aber sicherlich noch eine Reihe anderer Stoffe wie Essigsäureanhydrid, Keten usw. Ich halte es für keineswegs ausgeschlossen, daß das von den Autoren verwendete  $C_3O_2$  irgend eines dieser Produkte in kleiner Menge enthält und die Bildung des von ihnen studierten Gases verursacht. Auf alle Fälle erscheint es unverständlich, daß bei dem nach E. Ott und K. Schmidt<sup>8)</sup> aus Diacetyl-weinsäureanhydrid dargestellten Kohlensuboxyd bei mehr als 200 Versuchen „unter ganz gleichen experimentellen Bedingungen niemals Pentacarbondioxyd beobachtet worden ist.“

Es ist zu bedauern, daß die Autoren nicht auch solche Proben von Kohlensuboxyd thermisch zersetzt haben, wie man sie nach dem ursprünglichen Verfahren von O. Diels und B. Wolf<sup>9)</sup>, also durch Zersetzung von Malonester mit  $P_2O_5$ , erhält:



Man hat hierbei den Vorteil, daß die schwierige Beseitigung der Essigsäure, die mit  $C_3O_2$  zu reagieren vermag<sup>9)</sup>, vollkommen wegfällt.

3) Besonders schwerwiegend für die Entscheidung der Frage nach der Existenz eines „Pentacarbondioxyds“  $O:C:C:C:C:O$  scheint mir die Angabe der Autoren, daß es eine völlig beständige Verbindung darstellt.

<sup>7)</sup> B. 40, 355 [1907].

<sup>8)</sup> B. 55, 2126 [1922]; 47, 239 [1914].

<sup>9)</sup> A. 439, 85 [1924].

Niemand wird daran zweifeln können, daß der Grundcharakter des Kohlensuboxyds in seiner außerordentlichen Zersetzlichkeit und in seiner Neigung zu kompliziert verlaufenden Polymerisationen<sup>10)</sup> zu suchen ist. Daran ändert meines Erachtens auch die Tatsache nichts, daß sich nach den Erfahrungen von E. Ott und K. Schmidt<sup>11)</sup>, die von den Autoren bestätigt werden<sup>12)</sup>, eine gewisse Stabilisierung des reinsten Kohlensuboxyds erreichen läßt. Wenn man sich ferner der Erfahrungen A. Baeyers<sup>13)</sup> bei den Polyacetylen-Verbindungen erinnert, die immer zersetzlicher und explosiver werden, je mehr Acetylenreste miteinander zusammentreten (je länger also die aus C-Atomen bestehende Kette wird!), so kann man die Angaben der Autoren, daß ihr „Pentacarbondioxyd „absolut haltbar“ ist und „keine Neigung hat, sich zu polymerisieren“, nur mit höchstem Erstaunen zur Kenntnis nehmen.

4) Zu gänzlich unmöglichen Konsequenzen führen aber die Angaben der Autoren über Dampfdrucke und Siedepunkt des „Pentacarbondioxyds“.

Was die ersteren betrifft, so werden folgende Zahlen mitgeteilt: 0°: 419 mm Hg, —67.7°: 235 mm Hg, —86.6°: 159 mm Hg. Durch Eintragen dieser Werte in ein Koordinatensystem ( $\log p, 1/T$ ) haben die Autoren durch Extrapolation den Siedepunkt des Oxydes  $C_5O_2$  zu 105° ( $\pm 3^0$ ) berechnet.

Ich halte es nach allen vorliegenden Erfahrungen für gänzlich ausgeschlossen, daß ein Stoff mit diesem Siedepunkt bei niedrigen Temperaturen Dampfdrucke besitzt, wie sie von den Autoren beobachtet worden sind. Sie liegen größenordnungsmäßig so weit außerhalb des Bereichs jeder Erfahrung, daß man auch diesen Angaben nur mit höchstem Mißtrauen begegnen kann.

Stellt man die Dampfdruckkurve durch die Gleichung  $\log p = -\frac{234}{T} + 0.61$

dar, so ergibt sich für das Pentacarbondioxyd eine molare Verdampfungswärme von  $\Lambda = 1.07$  kcal., während sich für eine bei 105° siedende Verbindung nach der Troutonschen Regel eine Verdampfungswärme von 8.0 kcal errechnet (!). Selbst für Stoffe, die sich dieser Regel schlecht fügen und im Temperaturbereich des „Pentacarbondioxyds“ sieden — etwa Ameisensäure (Sdp. 100.6°), die eine Verdampfungswärme von 5.55 kcal, und Wasser, das eine solche von 9.71 kcal besitzt — sind niemals derartig anomale Verdampfungswärmen gefunden worden!

Für das Kohlensuboxyd  $O:C:C:C:O$ , das ja als „niederes C-Homologes“ des Pentacarbondioxyds  $O:C:C:C:C:O$  aufzufassen wäre, ergibt sich aus den von A. Stock und H. Stoltzenberg<sup>14)</sup> gemessenen Dampfdrucken die molare Verdampfungswärme:  $\Lambda = 6.06$  kcal, die nicht bloß mit der von Morris J. Edwards und John M. Williams<sup>15)</sup> gefundenen Zahl von 6.08 kcal, sondern auch mit der aus der Troutonschen Regel errechneten von  $\Lambda = 5.8-6.2$  kcal in bester Übereinstimmung steht. Daran wird auch die Angabe der HHrn. A. Klemenc, R. Wechsberg und G. Wagner<sup>16)</sup> nichts

<sup>10)</sup> Vergl. dazu außer den bereits genannten Veröffentlichungen über  $C_5O_2$  insbesondere A. 489, 85 [1924].

<sup>11)</sup> B. 55, 2188 [1922].

<sup>12)</sup> loc. cit., S. 97.

<sup>13)</sup> B. 18, 674, 2269 [1885].

<sup>14)</sup> B. 50, 498 [1917].

<sup>15)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 857.

<sup>16)</sup> Monatsh. Chem. 66, 339 [1935].

Wesentliches ändern, deren Tensionsmessungen des verflüssigten  $C_3O_2$  im Bereich von  $-50^\circ$  bis zum Siedepunkt „nicht vollständig“ mit den Angaben von Stock und Stoltzenberg und von M. J. Edwards und J. M. Williams übereinstimmen.

5) Im letzten Absatz ihrer Mitteilung treten die Autoren in Bezug auf die Entstehung des „Pentacarbondioxydes“ für die Möglichkeit ein, daß sie auf die Anlagerung des „sehr reaktionsfähigen Dicarbondioxydes“ an Kohlen-suboxyd zurückzuführen sei:  $C_3O_2 + C_2 = C_5O_2$ . Ohne mich näher über das Befremdende eines derartigen Additionsvorganges zu äußern, muß ich doch sagen, daß mir die in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> über die Natur des „Dicarbongases“ gemachten Mitteilungen allzu unsicher erscheinen, als daß man mit ihm bei einem bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verlaufenden Zersetzungs Vorgang wie mit irgend einem anderen bekannten Reaktionspartner operieren könnte.

Meine Stellungnahme zu den von Hrn. A. Klemenc und seinen Mitarbeitern<sup>17)</sup> gemachten Beobachtungen ergibt sich aus den gemachten Einwänden: Ich halte es an und für sich für denkbar, daß ein Oxyd  $C_5O_2$  existieren könnte, aber ich bin davon überzeugt, daß es wesentlich andere Eigenschaften besitzen müßte als die von den Autoren beschriebenen und bin daher nicht ihrer Meinung, daß die Existenz des neuen Kohlen-suboxydes bewiesen ist.

Schließlich kann ich mir nicht versagen, mit wenigen Worten auf einige Redewendungen einzugehen, die sich in der Mitteilung von A. Klemenc, R. Wechsberg und G. Wagner<sup>18)</sup> finden, und die ich nicht ohne Widerspruch lassen kann.

Im ersten Satz dieser Mitteilung wird von dem „bisher noch wenig bekannten Kohlen-suboxyd“ gesprochen und im nächsten Absatz wird dann, unter Bezugnahme auf die oben erwähnten Arbeiten von Brodie und Berthelot<sup>4)</sup>, wörtlich folgendes gesagt:

„Durch elektrische Entladung in Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd erhält man feste Kohlenstoffoxyde, welche mit jenen (gemeint sind Kohlenstoffoxyde, die nach Ansicht der Autoren bei der Kohleverbrennung als Zwischenstoffe anzunehmen sind) gleiche Eigenschaften haben könnten, sie spalten auch beim Erwärmen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd ab, außerdem aber noch Kohlen-suboxyd. Aus diesem Grunde und ganz besonders aus den Ergebnissen dieser Arbeit verdient es Beachtung.“

Man wird nicht erwarten dürfen, daß ich als Entdecker und vieljähriger Bearbeiter des Kohlen-suboxyds mit derartigen Äußerungen einverstanden bin; selbst wenn ich davon überzeugt wäre, daß die Beobachtungen der Autoren richtig sind!

Hrn. Dozent Dr. Hans Bode, der mich bei der Berechnung der Verdampfungswärmen freundlichst unterstützt hat, danke ich bestens.

<sup>17)</sup> loc. cit.

<sup>18)</sup> loc. cit., S. 97.