

## Zur Bildung der „roten Kohle“

Von

H. Sterk\*, P. Tritthart und E. Ziegler

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 1. Juli 1970)

Es wird die Induktionsphase bei der „sogenannten Polymerisation“ von Kohlensuboxid zur „roten Kohle“ sowie die „rote Kohle“ selbst IR- bzw. UV-spektroskopisch untersucht. Dabei werden Ketencarbonsäure bzw. deren Derivate und Acetondicarbonsäureanhydrid (=3-Oxoglutar säure-anhydrid) als Polymerisationsstarter nachgewiesen und eine Polypyronstruktur der Polymeren — im Gegensatz zu den Arbeiten von *Diels*<sup>1</sup> und *Wojtczak* et al.<sup>2</sup> — bestätigt.

### Formation of “Red Coal”

The induction phase of carbon suboxide “polymerization” to “red coal” has been investigated by IR- and UV-spectroscopy. It is shown that ketene carboxylic acid, or its derivatives, and 3-oxoglutaric anhydride are the polymerization initiators, and that the polymer has a polypyron structure. This latter finding conflicts with results obtained by *Diels*<sup>1</sup> and *Wojtczak*<sup>2</sup>.

Die Art der Polymerisation (und zwar handelt es sich nach unseren Untersuchungen um eine Polycycloaddition) von Kohlensuboxid (C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) ist schon von verschiedenen Autoren beschrieben worden, wobei neben den experimentellen Untersuchungen der Kondensate, wie z. B. der Bestimmung der molekularen Zusammensetzung<sup>3, 4</sup> bzw. des Molekulargewichtes und seiner Temperaturabhängigkeit<sup>5</sup>, nur wenige spektroskopische Untersuchungen durchgeführt worden sind. Aber auch diese Arbeiten setzen sich nur mit der Struktur der Endprodukte auseinander,

\* Herrn Prof. Dr. R. Tschesche, Bonn, zum 65. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> O. Diels, R. Beckmann und G. Tönnies, Ann. Chem. **439**, 76 (1924).

<sup>2</sup> J. Wojtczak, L. Weimann und J. M. Konarski, Mh. Chem. **99**, 501 (1968).

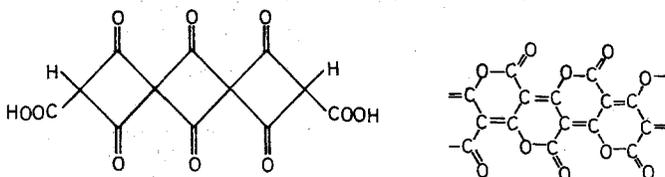
<sup>3</sup> L. Schmidt, H. P. Boehm und H. Hofmann, Z. anorg. allgem. Chem. **296**, 246 (1958).

<sup>4</sup> A. R. Blake, W. T. Eeles und P. P. Jennings, Trans. Faraday Soc. **60**, 691 (1964), Chem. Abstr. **61**, 634 e (1964).

<sup>5</sup> R. N. Smith, D. A. Young, E. N. Smith und C. C. Carter, Inorg. Chem. **2/4**, 829 (1963).

ohne auf die Zwischenstufen bei der Bildung bzw. den Reaktionsablauf der Kondensation einzugehen. Als Polymerstruktur schlagen verschiedene Autoren Polypyrono-<sup>4, 6</sup> bzw. Lactonformeln<sup>5</sup> mit Graphitstruktur<sup>3</sup> (1) vor, während *Diels*<sup>1</sup> bzw. *Wojtczak*<sup>2</sup> das Kohlensuboxidpolymere als Spiropolycyclo-butandion (2) auffassen (vgl. Formelschema 1).

Formelschema 1



Die vorliegende Arbeit versucht, über den Reaktionsablauf und allfällige Zwischenprodukte bei der Bildung von „roter Kohle“ mit Hilfe der IR- und UV-Spektroskopie Aussagen zu geben.

Zunächst muß festgestellt werden, daß eine Reaktion des  $C_3O_2$  mit sich selbst bei völliger Abwesenheit von Wasser, Säure oder Alkohol auch nach längerer Zeitdauer bei Zimmertemp. nicht in Gang kommt. So ergeben, wie eigene Versuche gezeigt haben, IR-Vermessungen von  $C_3O_2$  in der Gasküvette auch nach 20täg. Stehen bei  $60^\circ C$  keine Konzentrationsänderung, ausgewiesen durch die gleichbleibende Intensität der Absorptionsbanden. Auch die UV-spektroskopische Untersuchung von  $C_3O_2$  (in Hexan) ergibt im Laufe eines Monats keine Änderung des Absorptionsmaximums. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß  $C_3O_2$  selbst keine Polymerisationsbereitschaft bei niedrigen Temperaturen aufweist, eine Eigenschaft, die auch schon von anderen Autoren<sup>7</sup> — im Gegensatz zu den Angaben von *Wojtczak*<sup>2</sup> — beschrieben worden ist.

Bringt man dagegen  $C_3O_2$  mit Spuren von Wasser oder anderen Protonendonatoren zusammen, so setzt eine mehr oder weniger stürmische Bildung von „roter Kohle“ ein. Die IR-spektroskopische Untersuchung von  $C_3O_2$  in der Gasküvette, in welche durch eine Injektionskanüle  $1 \mu l$  Wasser, Methanol oder Chlorwasserstoffgas eingeführt wird, ergibt die in Tab. 1 aufgeführten Veränderungen.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, kann nach Methanol- bzw. Chlorwasserstoffzusatz die  $C=C=O$ -Bande des Ketencarbonsäureesters bzw. Ketencarbonsäurechlorids eindeutig nachgewiesen werden. Auch die entsprechenden Ester- bzw. Säurechloridcarbonylfunktionen manifestieren sich bei den für sie zu erwartenden Wellenzahlwerten.

<sup>6</sup> E. Ziegler, *Angew. Chem.* **72**, 582 (1960).

<sup>7</sup> A. Klemenc, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 1626 (1938); E. Ott, l. c. **47**, 2388 (1914); E. Ott und K. Schmidt, l. c. **55**, 2126 (1922).

Tabelle 1. Spektrale Veränderungen bei der induzierten Polymerisation von  $C_3O_2$ 

	$C_3O_2 + MeOH$	$C_3O_2 + H_2O$	$C_3O_2 + HCl$	$C_3O_2 + NH_3$
Ketenbande	2060—2080		2060—2080	2060—2080
Säurechlorid			1790	
Esterfunktion	1760			
Säurebande		1720—1700		
3-Oxoglutar-säureanhydrid		1735 u. 1710***		
Polymerbande*	1720w**	1720w	1720w**	1720w**

\* Polymerbande tritt erst nach längerer Reaktionsdauer auf.

\*\* Breit, rund und unstrukturiert.

\*\*\* Zur Unterscheidung von der Malonsäure diente die starke, charakteristische Absorption bei 1510 K.

Nach Wasserzusatz kann dagegen die der Ketencarbonsäure entsprechende Absorption bei 2070—2090 K nicht gefunden werden. Neben den für die Derivate der Ketencarbonsäure spezifischen Banden finden sich hier die für das Cycloadditionsprodukt beschriebenen Absorptionen um 1700, 1370, 1290, 1180, 1010 und 950 K, welche mit fortschreitender Reaktion eine deutliche Intensitätszunahme erkennen lassen. Als weitere Absorptionscharakteristica sind bei Wasserzugabe Banden um 1710 K zu beobachten, welche ihren Ursprung in der Ausbildung von Malonsäure (1720 und 1700 K) bzw. 3-Oxoglutar-säure-anhydrid haben dürften. Diese Absorptionen zeigen nach Reaktionsbeginn zunächst eine Intensitätszunahme und gehen mit Fortdauer der Reaktion (15—20 Min.) langsam wieder zurück. Auf Grund obiger Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, daß die Polycycloaddition über die Zwischenstufe der Ketencarbonsäure bzw. der Ketencarbonsäurechloride und -ester abläuft. Im Falle des Wasserzusatzes geht die Reaktion mit Abstand am langsamsten. Die dabei auftretende Ketencarbonsäure scheint wesentlich reaktiver als  $C_3O_2$  zu sein, eine bereits in der Literatur beschriebene Eigenschaft<sup>8</sup>, so daß es zu einer bevorzugten Ausbildung von Malonsäure kommt, welche erst in einem zweiten Schritt mit  $C_3O_2$  über 3-Oxoglutar-säure-anhydrid zum Endprodukt weiterreagiert.

Die Formulierung eines solchen Reaktionsablaufes, bei welchem aus Malonsäure und  $C_3O_2$  „rote Kohle“ mit Polypyronstruktur entstehen

<sup>8</sup> H. Staudinger, Die Ketene, F. Enke, Stuttgart (1912); E. Donath und O. Burian, Die Kohlensuboxide, in: F. B. Ahrens und W. Herz, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 27, 467, Stuttgart 1924. O. Diels und B. Wolf, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 689 (1906).

soll, geht auf *Ziegler, Junek* und *Biemann*<sup>9</sup> zurück. Diese Autoren nehmen dabei die Bildung von 3-Oxoglutar säure-anhydrid aus Malonsäure und  $C_3O_2$  als Zwischenprodukt an, wobei an dem Anhydrid die weitere Cycloaddition des  $C_3O_2$  erfolgen soll.

Zur Erhärtung dieses Reaktionsablaufs ist  $C_3O_2$ , in trockenem Tetra-chlorkohlenstoff gelöst, mit Spuren Wasser (0,1—1  $\mu$ l) versetzt worden. In den dabei anfallenden amorphen Produkten kann auch in diesem Fall Malonsäure nachgewiesen werden.

Die nunmehr durchgeführte UV-spektroskopische Untersuchung des „sogenannten Polymerisationsvorganges“ und der Endprodukte ergibt das auch von *Wojtczak* et al.<sup>2</sup> beobachtete Absorptionsmaximum bei 315 nm. *Wojtczak*<sup>2</sup> erklärt den Charakter des UV-Spektrums durch eine Schwingungskopplung zwischen den Monomeren der Polymerzelle, eine sog. Vibronenkopplung, wie sie nur für den Spiropolycyclobutandion-strukturtyp möglich ist. Wir meinen dagegen, daß der Reaktions-mechanismus die Annahme nahelegt, daß die Absorption um 315 nm durch noch vorhandenes 3-Oxoglutar säure-anhydrid hervorgerufen wird. Wir haben deshalb die UV-Spektren von 3-Oxoglutar säure-anhydrid sowie von 2-Benzyl-3-oxoglutar säure-anhydrid vermessen und gefunden, daß sie an derselben Stelle — bei 315 nm — eine Absorption aufweisen. Mit fortschreitender Polymerisation tritt natürlich eine Verarmung an 3-Oxoglutar säure-anhydrid ein. In die gleiche Richtung deutet auch die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion, da gleichfalls Banden, die dem 3-Oxoglutar säure-anhydrid (1735 und 1710 K, s. Tab. 1) zugehören, gefunden werden.

Schließlich ist auch noch versucht worden, die Bildung der „roten Kohle“ durch Zugabe von 3-Oxoglutar säure-anhydrid zu katalysieren; das erhaltene Produkt war UV-spektroskopisch vom „normalen Poly-meren“ nicht unterscheidbar. Auch das IR-Spektrum weist die charak-teristische Carbonylfunktion auf.

Die angeführten Ergebnisse lassen mit großer Sicherheit den Schluß zu, daß die „sogenannte Polymerisation“ des  $C_3O_2$  über Ketencarbon-säure bzw. Malonsäure und 3-Oxoglutar säure-anhydrid als Zwischen-produkt zu cyclischen Polypyronen abläuft. Die Bildung der „roten Kohle“ nach diesem Prinzip ist daher wohl besser als cyclisierende Ad-dition des  $C_3O_2$  an 1,3-H-aktive Substanzen zu bezeichnen. Im Gegensatz dazu können Reaktionen von  $C_3O_2$  bei hohen Temperaturen oder UV-Bestrahlung ganz anders ablaufen; so wird z. B. bei Einstrahlung von Licht CO abgespalten, wodurch ein Ketocarben entsteht<sup>10</sup>.

<sup>9</sup> *E. Ziegler, H. Junek* und *H. Biemann*, Mh. Chem. **92**, 927 (1961).

<sup>10</sup> *P. B. Shevlin* und *A. P. Wolf*, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 406 (1970).

Die Annahme einer Spiro-polycyclobutandionstruktur erscheint, auch IR-spektroskopisch gesehen, kaum wahrscheinlich, da die dafür zu erwartenden IR-Banden bei 1735 K (vgl. DMS-Kartei Nr. 14 190) nicht nachgewiesen werden können.

Des weiteren ist das angenommene schrittweise Aufpfropfen von  $C_3O_2$  auch bei anderen 1,3-H-aktiven Verbindungen, wie Thiobenzamid bekannt. So soll in einer folgenden Arbeit über die Polymerstruktur von  $C_3O_2$  an Thiobenzamid als Starter berichtet werden.

Die Messungen erfolgten auf einem Perkin-Elmer-421-Spektralphotometer bzw. auf einem Beckman-DB-2.