

96. Otto Diels und Bertram Wolf:  
Ueber das Kohlensuboxyd. I.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 13. Febr. 1906; vorgetragen in der Sitzung von Ern. O. Diels.)

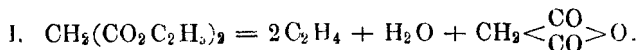
Die spaltende Wirkung des Phosphorpentoxyds auf Carbaminsäureester ist schon längere Zeit bekannt: Die Umwandlung von Carbanilsäureester in Phenylisocyanat, sowie die in der voranstehenden Mittheilung beschriebene Ueberführung von Stickstofftricarbonsäureester in Carboxäthylisocyanat bieten hierfür typische Beispiele. Dagegen sind unseres Wissens derartige Spaltungsversuche bei stickstofffreien Estern bisher nicht mit Erfolg ausgeführt worden.

Trotzdem war es uns sehr wahrscheinlich, dass die beim Stickstofftricarbonsäureester beobachteten Reactionen bei den meisten Estern in ähnlicher Weise stattfinden würden; und war dies der Fall, so liess sich die synthetische Darstellung neuer Verbindungsformen voraussehen.

Am aussichtsreichsten erschien die Spaltung des Malonesters, die wir daher zunächst studirt haben.

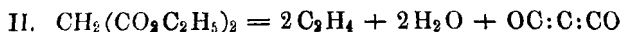
Die äusseren Erscheinungen, die man bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Malonester beobachtet, sind sehr ähnlich, wie beim Stickstofftricarbonsäureester: Es entweicht Aethylen, wenig Kohlensäure und ausserdem ein Gas von höchst stechendem Geruch. Nach zahlreichen Versuchen gelang es uns, das Letztere in völlig reinem Zustande darzustellen und uns mit seinen Eigenschaften bekannt zu machen. Es zeigte sich, dass es wie ein Anhydrid der Malonsäure reagirt, durch Wasser also sofort in diese Säure verwandelt wird.

Berücksichtigt man diese Thatsache und den beim Stickstofftricarbonsäureester beobachteten Reactionsverlauf, so lassen sich für die Spaltung des Malonesters nur zwei Möglichkeiten discutiren: Entweder treten 2 Moleküle Aethylen und 1 Molekül Wasser aus:



dann müsste das normale Malonsäureanhydrid entstehen.

Oder aber es werden 2 Moleküle Aethylen und 2 Moleküle Wasser abgespalten:



unter Bildung einer völlig wasserstofffreien Substanz. Sowohl die erste wie die zweite Substanz müsste sich wie ein Anhydrid der Malonsäure verhalten.

Die physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindung: Ihr sehr niedriger Siedepunkt ( $7^{\circ}$ ), der unerträgliche Geruch und die Unbeständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sprachen von vornherein gegen das Vorliegen des normalen Malonsäureanhydrids, doch liess sich der endgültige Beweis für die Richtigkeit der zweiten Formel in einfacher Weise durch die Elementaranalyse erbringen. Diese ergab, dass die Verbindung wasserstofffrei ist, und dass ihr Kohlenstoffgehalt mit dem für die Formel  $C_3O_2$  berechneten übereinstimmt.

Ferner steht auch das aus der Dampfdichte berechnete Molekulargewicht mit der Formel  $C_3O_2$  in vorzüglicher Uebereinstimmung.

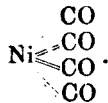
Endlich wurde ihre Richtigkeit noch durch eine volumetrische Analyse bewiesen. Ein gemessenes Volum des Gases wurde im Eudiometer mit einem Ueberschuss von Sauerstoff verpufft. Dabei blieben die Gasvolumina vor und nach der Explosion genau gleich, wie es die Gleichung:



fordert, und nach der Absorption der entstandenen Kohlensäure erwies sich die Menge des restirenden Sauerstoffs gleich der berechneten.

Aus diesen analytischen Daten folgt mit Sicherheit, dass bei der Spaltung von Malonester mit Phosphorpenoxyd eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_3O_2$  und der Constitution  $OC:C:CO$  gebildet wird. Wir nennen sie: Kohlensuboxyd.

Sie erinnert in Zusammensetzung und Eigenschaften in auffälliger Weise an die Metallcarbonylverbindungen, vor allem an das von L. Mond gemeinschaftlich mit C. Langer und F. Quincke <sup>1)</sup> studirte Nickeltetracarbonyl



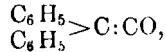
Auch diese Substanz stellt eine leicht flüchtige Flüssigkeit vor und geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlenoxyd in metallisches Nickel über.

Durch einfache Aufnahme von Carbonylgruppen werden also sowohl Metalle wie auch der indifferente Kohlenstoff in flüchtige und reaktionsfähige Carbonylverbindungen verwandelt. —

Im chemischen Verhalten ist vor allem erwähnenswerth die sehr ausgeprägte Additionsfähigkeit des Kohlensuboxyds. Es erinnert in

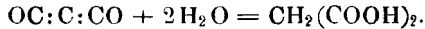
<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 57, 751 (1890).

dieser Beziehung an die Eigenschaften des von H. Staudinger<sup>1)</sup> aus dem Diphenylchloracetylchlorid dargestellten Diphenylketens,

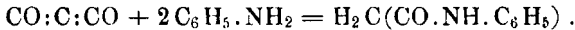
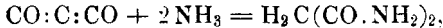


welches ebenfalls die Gruppierung  $>\text{C}:\text{CO}$  enthält und, wie sein Entdecker hervorhebt, in der Additionsfähigkeit mit den Isocyanaten verglichen werden kann.

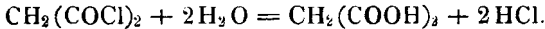
Das Kohlensuboxyd reagirt schon in der Kälte mit Wasser unter Malonsäurebildung:



Mit Ammoniak und Anilin lässt es sich selbst bei einer weit unter  $0^\circ$  liegenden Temperatur vereinigen, wobei glatt Malonamid respective Malonanilid entstehen:



Auch wasserfreie Salzsäure wird leicht aufgenommen. Es resultirt Malonylchlorid, das sich mit Wasser unter heftiger Reaction in Malonsäure umsetzt:



Eine sehr eigenthümliche Umwandlung erleidet das Kohlensuboxyd durch Selbstzersetzung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird die flüssige Verbindung etwa im Verlaufe eines Tages in eine feste, amorphe, schwarzrothe Substanz verwandelt. Geht diese Metamorphose bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, so besitzt das entstehende Product annähernd die Zusammensetzung des Kohlensuboxyds selbst, bei etwas höherer Temperatur dagegen ( $37^\circ$ ), werden unter Abspaltung von Kohlenoxyd wesentlich sauerstoffärmere Producte gebildet. Die letzteren sind in Wasser nur zum Theil, die ersteren dagegen völlig löslich. Die Farbe der Lösungen ist rothbraun oder häufiger tief eosinroth.

Wir sind weit davon entfernt, diese verschiedenen zusammengesetzten Umwandlungsproducte des Kohlensuboxyds für chemische Individuen zu halten, doch zweifeln wir nicht daran, dass bei möglichst niedriger Temperatur sich einheitliche Zersetzungsproducte darstellen lassen werden.

Es erscheint uns nicht ausgeschlossen, dass die Selbstzersetzung des Kohlensuboxyds zu analogen oder identischen Verbindungen führt,

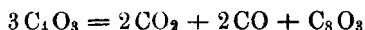
<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1935 [1905].

wie sie von Brodie<sup>1)</sup> und Berthelot<sup>2)</sup> aus dem Kohlenoxyd erhalten worden sind. Diese beiden Autoren haben wahrscheinlich gemacht, dass Kohlenoxyd unter der Wirkung der stillen elektrischen Entladung nach der Gleichung:



zerfällt.

Die Eigenschaften der Verbindung  $\text{C}_4\text{O}_3$ <sup>3)</sup> sind sehr ähnlich denen der bei der Selbstzersetzung von Kohlensuboxyd entstehenden amorphen Substanzen. Auch der durch Hitze bewirkte weitere Zerfall in noch sauerstoffärmere Oxyde wurde von Berthelot beobachtet, und nach der Gleichung:



soll hierbei ein Oxyd  $\text{C}_8\text{O}_3$  gebildet und dieses durch noch stärkere Hitze abermals deoxydirt werden.

Wir behalten uns das genaue Studium des Kohlensuboxyds und seiner Umwandelungsproducte vor. Wir beabsichtigen ferner, die Phosphorpenoxyd-Spaltung auch auf andere Ester zu übertragen, und haben bereits mit dem Studium des Reactionsverlaufes beim Essigester begonnen.

#### Kohlensuboxyd, OC:C:CO.

Zur Darstellung des Kohlensuboxyds hat sich der auf S. 693 abgebildete Apparat recht gut bewährt.

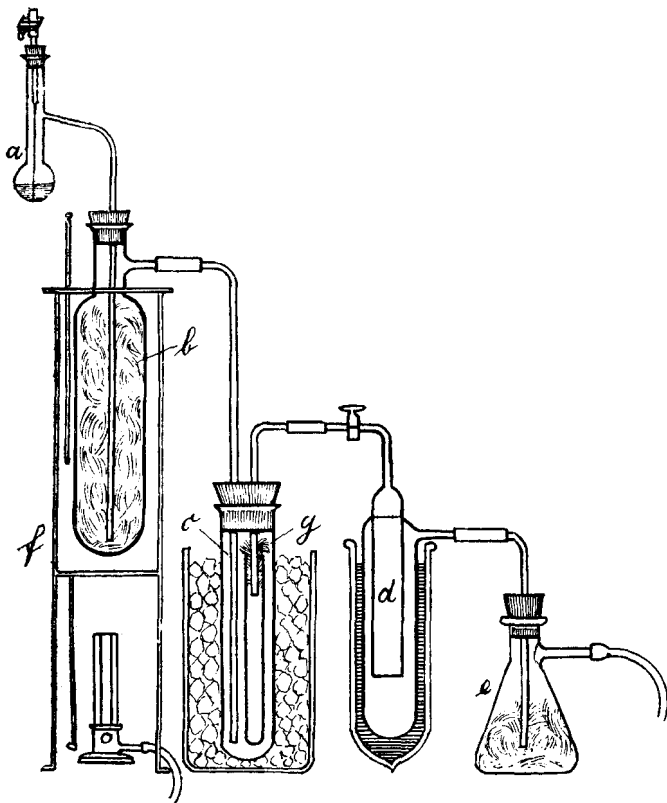
Aus einem kleinen Fractionirkolben *a* mit langem, in geeigneter Weise gebogenem Ansatzrohr, welches bis nahezu auf den Boden des cylindrischen Gefässes *b* reicht, werden 6 ccm reiner Malonester in einem Vacuum von 12 mm langsam destillirt. Das Gefäss *b* enthält einen grossen Ueberschuss von Phosphorpenoxyd (ca. 200 g) in Glaswolle sorgfältig vertheilt, um den durchstreichenden Malonesterdämpfen eine möglichst grosse Oberfläche zu bieten. Der Kolben *b* steht in einem Luftbade *f*, in welchem er auf etwa 300° erhitzt wird. Mit *b* ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 169, 270 [1873].

<sup>2)</sup> Bull. de la soc. chim. [2] 26, 101 [1876].

<sup>3)</sup> Dieses Oxyd  $\text{C}_4\text{O}_3$  ist von Berthelot als Suboxyd des Kohlenstoffs bezeichnet worden. Aber selbst angenommen, diese Substanz stellte wirklich eine einheitliche Verbindung dar — was uns keineswegs sicher erscheint —, so besitzt sie jedenfalls eine recht complicirte Structur. Da ausserdem der Name »Kohlensuboxyd« für diese von Brodie und Berthelot beschriebene Substanz nicht in die Lehrbücher übergegangen ist, so tragen wir kein Bedenken, das einfach zusammengesetzte und genau charakterisirte Oxyd  $\text{C}_3\text{O}_2$  Kohlensuboxyd zu benennen.

bunden ist ein gut gekühltes, weites Reagenzglas *c*, das dazu bestimmt ist, etwa mitgerissenen Malonester zurückzuhalten. Hieran schliesst sich ein Glasgefäss *d* von der aus der Zeichnung ersichtlichen Form,



welches in einem Dewar-Cylinder mit flüssiger Luft gekühlt wird und zur Aufnahme der Reaktionsproducte Aethylen und Kohlensuboxyd dient. Endlich wird an dieses Gefäss noch eine Saugflasche *e* mit Phosphorpentoxyd geschaltet, die den Zweck hat, die beim Unterbrechen des Vacuums zurückstreichende Luft zu trocknen. Es ist unbedingt erforderlich, vor dem Versuche sämtliche Gefässe einige Stunden bei  $100^{\circ}$  zu trocknen, da das entstehende Kohlensuboxyd gegen Wasser empfindlich ist. Durch Glaswollepfropfen, die man an geeigneten Stellen der Verbindungsrohren, z. B. bei *g*, anbringt, hält man eventuell mitgerissenes Phosphorpentoxyd zurück.

Die Verwendung eines grossen Ueberschusses von Phosphorpentoxyd hat sich aus den Ergebnissen einer Reihe von Vorversuchen als

nothwendig erwiesen. Es sind etwa 30 g Pentoxyd erforderlich, um 1 g Malonester möglichst vollständig zu spalten. Ein Theil des entstehenden Kohlensuboxyds zersetzt sich bei der hohen Temperatur unter Bildung einer carminroth gefärbten Substanz, die vermuthlich mit dem Umwandelungsproduct der reinen Verbindung identisch ist. Dieser Körper überzieht das Phosphorpentoxyd mit einer zähen, rothen Schicht, sodass es nicht mehr auf den Malonester einwirken kann.

Nachdem die Destillation des Malonesters beendet ist, schliesst man den Glashahn am Gefäss *d*, unterbricht das Vacuum und schaltet an das offene Ansatzrohr von *d* eine kleine U-förmig gebogene Glasröhre, die in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen ist und an den Enden sich verjüngt. Dieses U-Rohr bringt man in eine Kältemischung aus flüssiger Luft und Alkohol von  $-60$  bis  $-70^{\circ}$ , hebt das Gefäss *d* aus dem Dewar-Cylinder heraus und lässt die Condensationsproducte bei Zimmertemperatur absieden. Das Aethylen verflüchtigt sich ziemlich rasch, und schliesslich bleiben in dem Gefäss *d* etwa 2 ccm einer farblosen Flüssigkeit zurück, die aus fast reinem Kohlensuboxyd bestehen, und die man durch Erwärmen mit der Hand oder durch gelindes Anwärmen in das gekühle U-Rohr übertreibt.

Will man das so gewonnene Präparat einige Zeit aufbewahren, so schmilzt man die verjüngten Enden des in der Kältemischung befindlichen U-Rohres mit der Stichtlanne ab, wobei das Eindringen von Feuchtigkeit möglichst zu vermeiden ist.

Zur völligen Reinigung der Substanz muss man die Destillation in der eben beschriebenen Art wiederholen.

Die Elementaranalyse des Kohlensuboxyds gelang auf folgendem Wege: In einem gewogenen, U-förmig gebogenen Kugelrohr wurde eine genügende Quantität Kohlensuboxyd condensirt. Hierauf wurde die Röhre, während sie in der Kältemischung verblieb, zugeschmolzen und dann bei gewöhnlicher Temperatur zurückgewogen. Unmittelbar vor der Verbrennung wurde das mit der Substanz beschickte U-Rohr in flüssige Luft getaucht, die Röhre an beiden Enden geöffnet und einerseits direct an das Verbrennungsrohr, andererseits an den Luftgasometer geschaltet. Nun wurde die flüssige Luft durch eine Kältemischung von etwa  $-50^{\circ}$  ersetzt und ein langsamer Luftstrom über die Flüssigkeit geleitet. Auf diese Weise liess sich die Verbrennung in ganz normaler Weise durchführen.

0.2219 g Sbst.: 0.4273 g  $\text{CO}_2$ , 0.0034 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_3\text{O}_2$ . Ber. C 52.94, H —  
Gef. » 52.52, » 0.17.

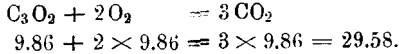
Volumetrische Analyse: In einer graduirten Eudiometerröhre wurde über Quecksilber aufgefangen.

9.86 cem Sbst. (0°, 760 mm).  
 + Sauerstoff 104.5 » Gas ( » » ).  
 Nach der Explosion 104.1 » » ( » » ).

Nach der Absorption der entstandenen Kohlensäure durch 33-procentige Kalilauge (Tension 10.1 mm bei 19°) betrug das Gasvolumen:

74.84 cem (0°, 760 mm).

Nun berechnet sich das Volumen der Kohlensäure nach der Gleichung:

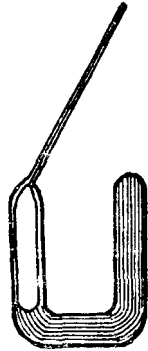


Dieses Volumen ist also von der Summe 104.1 (Kohlensäure + überschüssiger Sauerstoff) abzuziehen:

104.1 - 29.58 = 74.52. (Gef. 74.84.)

#### Bestimmung der Dampfdichte (nach der Methode von A. W. Hofmann).

Zur Einführung der Substanz in das Barometerrohr bedienen wir uns des in der nebenstehenden Zeichnung abgebildeten Röhrchens. Das Kohlensuboxyd wurde zunächst unter Kühlung auf  $-60^{\circ}$  in ein sehr kleines, mit seitlichem Ansatzrohr versehenes Reagensgläschen destillirt und die Capillare des gewogenen Röhrchens unter Anwendung eines passenden, durchbohrten Gummistopfens in die destillierte Flüssigkeit getaucht. Durch Aufblasen von flüssiger Luft auf den äusseren, leeren Theil des Röhrchens wurde die Substanz schnell hochgesaugt und zum Erstarren gebracht. Die Capillare wurde dann schnell aus dem Reagensgläschen herausgezogen, sofort abgeschmolzen und das Röhrchen nach einiger Zeit zurückgewogen. Hierauf wurde die Capillare bei Zimmertemperatur vorsichtig in das mit Quecksilber gefüllte Messrohr eingeführt und durch hebelartiges Drücken an die Wandung des Rohres abgesprengt. Die Substanz ging auf diese Weise leicht und glatt als Gas in das Vacuum des Hofmann'schen Apparates über:



Wägeröhrchen leer.  
 Der schraffierte Theil  
 besteht aus massivem  
 Glase.

0.1549 g Sbst. gaben 118.7 cem Dampf bei 17° über einer Quecksilbersäule von 429.5 mm. Barometerstand = 775.5 mm.

Gefunden wurde  $D = 2.355$ . Also Mol.-Gewicht 68.18. Ber.  $\text{C}_3\text{O}_2$  68.0.

Das Kohlensuboxyd bildet eine farblose, lichtbrechende, äusserst bewegliche Flüssigkeit von heftigem, an Acrolein und Senföle erinnerndem Geruch. Augen, Nase und Athmungsorgane werden in gleicher Weise angegriffen; in erheblicherer Menge eingeathmet,

bewirkt der Dampf der Substanz Erstickungsanfälle. Der Siedepunkt der Verbindung liegt unter 761 mm Druck bei  $+7^{\circ}$ , doch ist ihre Tension bereits weit unter dem Siedepunkte eine recht erhebliche, sodass bei der Darstellung Verluste dadurch entstehen, dass das siedende Aethylen einen Theil der Substanz mit fortführt. — Kohlensuboxyd brennt mit stark russender, intensiv blau gesäumter Flamme. — In seinen Reactionen verhält sich Kohlensuboxyd wie ein Anhydrid der Malonsäure.

Mit Wasser vermischt, geht es alsbald in Lösung, und diese hinterlässt beim Eindunsten die entstandene Malonsäure als krystallinische Masse.

Beim Vermischen des Kohlensuboxyds mit einer Lösung von Anilin in Aether findet bereits bei einer weit unter  $0^{\circ}$  liegenden Temperatur glatte Vereinigung statt, und das gebildete Malonanilid zeigt nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt [ $224^{\circ}$ ].

Ebenso energisch verläuft die Addition von Ammoniak. Eine ätherische Lösung dieses Gases verwandelt Kohlensuboxyd augenblicklich in Malonamid, welches nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser durch seinen Schmelzpunkt identificirt wurde [ $170^{\circ}$ ].

Condensirt man auf Kohlensuboxyd, das sich in einem durch flüssige Luft gekühlten Glasrohr befindet, sorgfältig getrockneten Chlorwasserstoff und lässt dann den Ueberschuss des Gases bei Zimmertemperatur wieder entweichen, so hinterbleibt Malonylchlorid als stechend riechende Flüssigkeit. Da die in der Literatur über dieses Chlorid befindlichen Angaben zu dürftig sind, um das entstandene Product direct als solches zu identificiren, so prüften wir sein Verhalten gegen Wasser und Anilin: Mit wenig Wasser reagirt es momentan unter heftiger Erwärmung, und unter massenhaftem Entweichen von Salzsäuredämpfen krystallisirt direct Malonsäure aus.

Mit Anilin in ätherischer Lösung findet ebenfalls starke Erwärmung statt, und es scheidet sich eine reichliche Quantität farbloser Krystalle ab. Diese werden abgesaugt, zur Entfernung des salzsauren Anilins mit verdünnter Salzsäure gewaschen und der Rückstand aus siedendem Alkohol umgelöst. Die so gewonnene, schön krystallisirende Verbindung ist Malonanilid [Schmp.  $224^{\circ}$ ].

#### Selbstersetzung des Kohlensuboxyds.

Ueberlässt man Kohlensuboxyd, in eine Glasröhre eingeschmolzen, etwa 1—2 Tage sich selbst bei einer Temperatur von ca.  $15^{\circ}$ , so beobachtet man zunächst, dass die Flüssigkeit sich schwach gelb-



lich färbt, dann bilden sich gelbliche Flocken, die eine immer dunklere Nuance annehmen und schliesslich unter Dunkelrothfärbung den Röhreninhalt in eine völlig feste Masse verwandeln.

Diese stellt nach dem Zerreiben ein fast schwarzes Pulver dar, welches bei mehreren Analysen recht verschiedene Werthe ergab.

0.1706 g Sbst.: 0.3260 g CO<sub>2</sub>, 0.0066 g H<sub>2</sub>O. — 0.1381 g Sbst.: 0.2598 g CO<sub>2</sub>, 0.0082 g H<sub>2</sub>O. — 0.1300 g Sbst.: 0.2843 g CO<sub>2</sub>, 0.0010 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 52.11, 51.31, 59.64, H 0.4, 0.68, 0.08.

Die so gewonnenen Präparate lösen sich bereits in kaltem Wasser mit einer ausserordentlich intensiven eosinrothen Farbe.

Viel schneller verläuft die Selbstzersetzung des Kohlensuboxyds bei etwa 37°. Auch hier erhält man ein tiefschwarzroth gefärbtes, sehr hartes Product. Es führte zu folgendem analytischem Resultat<sup>1)</sup>:

0.1089 g Sbst.: 0.3008 g CO<sub>2</sub>, 0.0122 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 75.33, H 1.2.

In Wasser ist diese Substanz nur zum Theil löslich. Die Lösung sieht in diesem Falle nicht eosinroth, sondern dunkelbraun aus.

Wird endlich ein Röhrechen mit Kohlensuboxyd plötzlich auf 100° gebracht, indem man es in den Dampf siedenden Wassers einführt, so erfolgt die Umwandlung bereits nach wenigen Augenblicken.

### 97. Robert Marc: Notiz zur Kenntniss der allotropen Formen des Selens.

[Mittheilung aus dem phys.-chem. Institut der Universität Leipzig.]

(Eingeg. am 3. Februar 1906; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. H. Grossmann.)

Das Selen existirt bekanntlich in einer Reihe verschiedener Modificationen.

Amorphes Selen, welches als Unterkühlungsproduct des flüssigen Selens zu betrachten ist, geht beim Erhitzen in der Gegend von 80—130°, je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit, unter sehr starker Wärmeabgabe in schwarzes, krystallinisches Selen über. Beim Abkühlen geschmolzenen Selens findet der gleiche Vorgang, jedoch viel schwieriger, statt. Selbst bei sehr langsamem Abkühlen, 40° pro Stunde, erhält man nach dem Erkalten noch amorphes Selen. Die

<sup>1)</sup> Auffallend ist der hohe Werth für Wasserstoff. Wir glauben dies durch die Beobachtung erklären zu können, dass das Product sehr hygroskopisch ist und bereits beim Abwägen um einige Milligramm zunahm. Alle diese Erscheinungen sollen durch ein gründliches und systematisches Studium aufgeklärt werden.