

# Das Kohlenoxyd\*

Eine Übersicht von ROLF GRAUER

Das Kohlenoxyd (C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) war bis heute nur von wissenschaftlichem Interesse, da die Verbindung aus Malonsäure oder aus Diacetylweinsäureanhydrid hergestellt werden muß.

Falls es gelingen würde, diese Verbindung auf einfache Weise zu synthetisieren, wäre damit ein einfacher Weg zur Malonsäure und ihren Derivaten geöffnet.

Es wurde wiederholt versucht, das Kohlenoxyd durch elektrische Glimmentladungen aus Kohlenmonoxyd herzustellen, doch ist dieser Weg, wie auch die photochemische Herstellung, unwirtschaftlich und hat keinerlei Aussicht auf technische Verwirklichung.

Gestützt auf die Tatsache, daß in allen technischen Gasen, die auf pyrogene Weise erzeugtes Kohlenmonoxyd enthalten, auch immer eine kleine Menge Suboxyd vorhanden ist, wurde vorgeschlagen, Kohlenmonoxyd durch Einwirken von Kupfersalzen in Suboxyde umzuwandeln oder den Generatorprozeß so zu beeinflussen, daß die Bildung von Suboxyden begünstigt wird. Es wurden in dieser Richtung auch schon Versuche unternommen, die jedoch nicht zu dem gewünschten Resultat führten<sup>1</sup>.

Es werden nun im folgenden die Eigenschaften dieser Verbindung zusammengestellt und die Ausbildung von Gleichgewichten anhand der Literatur diskutiert. Damit soll durch diese Arbeit die Forschung auf dem Gebiete der Kohlenoxyde neu angeregt werden.

## Die Eigenschaften der Verbindung

Bei normaler Temperatur stellt das Kohlenoxyd ein farbloses, nach Acrolein und Senföl riechendes Gas dar, welches mit einer blauen, stark rußenden Flamme brennt<sup>2,3</sup>. Die Explosionsgrenzen im Gemisch mit Luft liegen bei 6 bzw. 30 Vol.%. Das Gas kann ein rotes Polymerisationsprodukt bilden, welches in einem besonderen Abschnitt besprochen wird.

Schmelzpunkt	-107°C <sup>2</sup>	-111,3°C <sup>4</sup>	-112,5°C <sup>5,6</sup>
Siedepunkt	+6,8°C <sup>5,7,8</sup>		
D <sub>0</sub>	1,1137 <sup>9</sup>		
n <sub>D</sub> <sup>0</sup>	1,45000 <sup>9</sup>		
Dampfdruck bei 0°C	587 bis 589 mm Hg <sup>4,10</sup> .		

\* Die vorliegende Arbeit berücksichtigt die Literatur von 1900 bis 1956.

<sup>1</sup> L. PIATTI, unveröffentlichte Arbeiten.

<sup>2</sup> O. DIELS und G. MEYERHEIM, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 40 (1907) 357; vgl. *ibid.* 39 (1906) 695.

<sup>3</sup> K. KLUSIUS und M. HUBER, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 2400.

<sup>4</sup> A. STOCK und H. STOLZENBERG, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 50 (1917) 498.

<sup>5</sup> A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER, *Mh. Chem.* 66 (1935) 337.

<sup>6</sup> A. KLEMENC, *Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen*, 1948.

<sup>7</sup> A. KLEMENC, *Mh. Chem.* 66 (1935) 344.

<sup>8</sup> K. A. KOBE, *J. Chem. Educat.* 8 (1931) 232.

<sup>9</sup> O. DIELS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 41 (1908) 85.

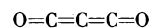
<sup>10</sup> M. J. EDWARDS und J. M. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1927, 855.

Das Gas ist schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und in Xylol. Mit Wasser bildet sich quantitativ Malonsäure.

Die thermodynamischen Daten der Verbindung wurden von THOMPSON<sup>11</sup> zusammengestellt.

## Die Struktur der Molekel

Bereits bei der Entdeckung des Kohlenoxydes wurde angenommen, daß der Verbindung eine lineare Struktur zukommt:

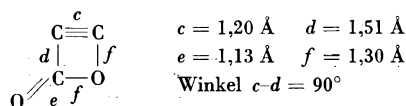


(vgl. dazu<sup>2,12,13,14</sup>). Durch Elektronenbeugung konnte diese Formel, welche nach der Valenzlehre von KEKULÉ angenommen wurde, bestätigt werden. Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Werte für die Bindungslängen stimmen miteinander überein:

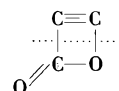
ENGLER und KOHLRAUSCH <sup>15</sup> :	C=C 1,28 Å	C=O 1,18 Å
MACKLE und SUTTON <sup>16</sup> :	1,28 Å	1,19 Å
BROCKWAY und PAULING <sup>17</sup> :	1,30 Å	1,20 Å

Der Winkel C-C-O sowie der Winkel C-C-C soll nach MACKLE und SUTTON<sup>16</sup> zwischen 170 und 175° liegen, während RIX den Winkel C-C-O zu 158° bestimmt hat<sup>18</sup>.

DIELS<sup>9</sup> vermutete eine zyklische Form der Molekel, welche er durch seine Theorie über die Polymerisation teilweise bestätigt glaubte (vgl.<sup>19</sup>). BOERSCH glaubte, diese Formel durch Elektronenbeugung bewiesen zu haben<sup>20</sup>. Er will, in Anlehnung an DIELS, die Molekel folgendermaßen formuliert haben:



Diese Strukturformel erscheint jedoch sehr fragwürdig, wenn man sich die sterischen Verhältnisse und die dabei auftretenden klassischen Spannungen vor Augen hält. Diese Formel würde jedoch eine plausible Erklärung liefern für den Zerfall des Kohlenoxyds in Dicarbon und Kohlendioxyd:



LE FÈVRE<sup>21</sup> hat diese zyklische Form anhand von Messungen des Dipolmomentes zu widerlegen versucht. Das Dipolmoment, welches er zu 0,7 Debye bestimmt hat, erklärt er aus Resonanzzuständen in der Molekel. Auch von anderen Autoren

<sup>11</sup> H. W. THOMPSON, *Trans. Faraday Soc.* 37 (1941) 249.

<sup>12</sup> O. DIELS und B. WOLF, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 39 (1906) 689.

<sup>13</sup> O. DIELS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 39 (1906) 1915; vgl. *ibid.* 41 (1908) 925.

<sup>14</sup> O. DIELS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 41 (1908) 1233.

<sup>15</sup> W. ENGLER und K. KOHLRAUSCH, *Z. physik. Chem. B* 34 (1936) 214.

<sup>16</sup> H. MACKLE und L. E. SUTTON, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 937.

<sup>17</sup> L. O. BROCKWAY und L. PAULING, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 19 (1933) 860.

<sup>18</sup> H. D. RIX, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 429; vgl. J. KENNETH O'LANE, *ibid.* 21 (1953) 669.

<sup>19</sup> O. DIELS, *Z. angew. Chem.* 39 (1926) 1025, 1322.

<sup>20</sup> H. BOERSCH, *Naturwiss.* 22 (1934) 172.

<sup>21</sup> C. G. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.* 1935, 1696.

wird eine Resonanzstruktur postuliert<sup>22,23</sup>, da aus dem Vergleich der Bindungslängen mit der normalen C-C-Doppelbindung hervorgeht, daß ein Hybrid vorliegen muß.

Resonanz und Parachor wurden besonders von BAGHWAT und SHULKA<sup>22</sup> untersucht. Die Autoren betrachten die Verbindung, für welche sie nur die lineare Form annehmen, unter dem Gesichtspunkt, daß für eine Resonanzstruktur folgende Bedingungen erfüllt sein müssen:

1. Die verschiedenen Elektronenkonfigurationen müssen praktisch den gleichen Parachor haben.
2. Der gemessene Parachor muß kleiner sein als der berechnete.

Das Ramanspektrum sowie die Absorption im Infrarot und Ultraviolett sind gut bekannt<sup>15, 18, 24, 25</sup>. Das UV-Spektrum wird von BADGER und BARTON besonders eingehend diskutiert<sup>24</sup>.

Die Kenntnis dieser Bandenspektren dürfte deshalb interessant sein, um bei der Verbrennung der Kohle die bisher nur angenommenen höheren Kohlenoxyde, insbesondere das Suboxyd, qualitativ nachzuweisen.

### Die Herstellung von Kohlensuboxyd

#### a) Pyrophore Herstellungsmethoden

Von den vielen vorgeschlagenen Herstellungsverfahren sind die ältesten kaum mehr gebräuchlich, da sie – nebst dem Nachteil der schlechten Ausbeute – meist ein unreines Produkt liefern, welches sehr rasch polymerisiert. Es werden deshalb hier nur diejenigen Verfahren besprochen, welche bei großer Ausbeute zu einem reinen Produkt führen.

Ursprünglich wurde die Verbindung aus Malonsäure bzw. Malonester durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge Phosphorpentoxyd hergestellt<sup>9, 12, 26, 27</sup>.

Bei dieser Reaktion bildet sich einerseits Kohlensuboxyd, während in einer Parallelreaktion die Malonsäure in Kohlendioxyd und Essigsäure zerlegt wird:

1.  $C_3H_4O_4 \rightarrow C_3O_2 + H_2O$
2.  $C_3H_4O_4 \rightarrow CH_3COOH + CO_2$

Die schlechte Ausbeute (etwa 12%) schrieb man erst dem Überwiegen der Reaktion 2 zu. Bedingt ist dies jedoch durch das Einwirken von Phosphorverbindungen auf das Kohlensuboxyd, wodurch die Polymerisation begünstigt wird. Man suchte deshalb die Ausbeute durch eine rasche und möglichst vollständige Trennung des Produktes von den Phosphorverbindungen mittels Vakuum zu erhöhen und gelangte so zu Ausbeuten von 20 bis 25% der Theorie<sup>4,5,6</sup>.

Eine ausführliche Zusammenstellung der pyrogenen Bildungsweisen aus  $\gamma$ -Lactonen wurde von OTT publiziert<sup>28</sup>.

<sup>22</sup> W.V.BAGHWAT und R.R.SHULKA, *J. Indian. Chem. Soc.* 27 (1950) 283.

<sup>23</sup> H.W.THOMPSON und J.W.LINNET, *J. Chem. Soc.* 1937, 1291.

<sup>24</sup> R.M.BADGER und R.C.BARTON, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 20 (1934) 166.

<sup>25</sup> H.W.THOMPSON und N.HEALY, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 157 (1936) 331.

<sup>26</sup> O.DIELS und G.MEYERHEIM, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 40 (1907) 459.

<sup>27</sup> O.DIELS und A.LALIN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 41 (1908) 3430.

<sup>28</sup> E.OTT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 47 (1914) 2388.

Weiter wurden Versuche unternommen, die Verbindung aus Oxallessigester herzustellen<sup>2</sup>, während sie auch, allerdings in sehr geringer Ausbeute, bei der Destillation von schwefelhaltigen Malonsäurederivaten entsteht<sup>28,29,30</sup>.

Eine gute Ausbeute sowie ein reines Produkt, das weniger als 0,1% Kohlendioxyd enthält, bildet sich bei der thermischen Zersetzung von Diacetylweinsäureanhydrid an einem Heizdraht<sup>5, 6, 31</sup>.

Man soll dabei von der möglichst reinen, frisch hergestellten Verbindung ausgehen. Die Ausbeute beträgt etwa 40%. KLEMENC hat das Kohlensuboxyd, das er für seine Gleichgewichtsuntersuchungen, welche weiter unten beschrieben sind, verwendete, auf diese Art hergestellt. Für derartige Versuche ist es vor allem wichtig, ein möglichst essigsäurefreies Gas zu haben, um eine rasche Polymerisation zu vermeiden.

Alle diese Herstellungsverfahren erfordern einen gewissen apparativen Aufwand, da unter Vakuum gearbeitet werden muß, während die Produkte durch Ausfrieren mit flüssiger Luft voneinander getrennt werden. Eine gewisse Vereinfachung bietet das Verfahren von HURD und PILGRIM<sup>32</sup>, welche die Zersetzung des Diacetylweinsäureanhydrids bei normalem Druck vornehmen.

#### b) Herstellung im Ozonisator und auf photochemischem Wege

Kohlensuboxyd bildet sich in kleiner Menge, wenn man dunkle elektrische Entladungen auf das Monoxyd einwirken läßt<sup>33, 34, 35</sup>, doch ist dieses Verfahren nicht wirtschaftlich, da der Umsatz und die Ausbeute minimal sind und weil meist sofort Polymerisation eintritt<sup>36</sup>.

Die Annahme, durch Versuche mit dem Ozonisator Aufschluß über das Gleichgewicht



zu erhalten, hat sich nicht bewahrheitet (vgl. Abschnitt «Gleichgewichte»). Ebenfalls nur theoretische Bedeutung haben die Untersuchungen von HARTECK, GROTH und FALTINGS, welche die Photochemie des obigen Vorganges studiert haben<sup>37,38</sup>.

In diesem Zusammenhang seien auch die Versuche von STOCK und Mitarbeitern erwähnt, die aus Schwefelkohlenstoff das Kohlensuboxyd ( $C_3O_2$ ) erhalten haben, indem der Schwefelkohlenstoff im Lichtbogen verbrannt wurde. Diese Verbindung soll in ihrem Verhalten und in ihren Eigenschaften dem Kohlensuboxyd entsprechen<sup>39</sup>.

<sup>29</sup> D.BECKMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 439 (1924) 83.

<sup>30</sup> A.STOCK und P.PRAETORIUS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 58 (1925) 644; vgl. <sup>29</sup> und <sup>39</sup>.

<sup>31</sup> A.KLEMENC, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 71 (1938) 1626.

<sup>32</sup> C.D.HURD und F.D.PILGRIM, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 105.

<sup>33</sup> A.NOVAK, *Über die Wirkung dunkler elektrischer Entladungen auf CO-haltige Gase*, Diss. München 1910. Vgl. E.OTT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 58 (1923) 772.

<sup>34</sup> R.H.SAHASRABUDHEY und S.M.DESHPANDE, *J. Indian Chem. Soc.* 27 (1950) 361.

<sup>35</sup> A.KLEMENC, *Naturwiss.* 25 (1937) 249.

<sup>36</sup> R.W.LUNT, *J. Chem. Soc.* 1925, 2052; 1929, 857.

<sup>37</sup> K.FALTINGS, *Z. physik. Chem. B* 41 (1938) 15 (Septemberheft).

<sup>38</sup> P.HARTECK, W.GROTH und K.FALTINGS, *Z. Elektrochem.* 44 (1938) 621.

<sup>39</sup> A.STOCK, A.BRANDT und A.FISCHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 45 (1912) 3570, 47 (1914) 133, 58 (1925) 644.

### Die quantitative Bestimmung des Kohlenoxyds

Da das Kohlenoxyd mit Wasser quantitativ Malonsäure bildet, die sich leicht titrieren läßt, gestaltet sich die Bestimmung relativ einfach. Es ist jedoch zu beachten, daß die Bildung von Malonsäure langsam vor sich geht<sup>28</sup>. Es wurde auch vorgeschlagen, das Gas vorerst in absolutem Äther aufzulösen, diesen mit Wasser zu verdünnen und die entstehende Säure zu titrieren<sup>40</sup>.

KLEMENC hat eine Bestimmungsmethode bei Anwesenheit von Kohlendioxyd, -monoxyd und Sauerstoff ausgearbeitet<sup>41</sup>.

Die dazu benötigte Apparatur, in welcher die Gase durch Ausfrieren getrennt werden, ist in der zitierten Arbeit ausführlich beschrieben. Es sei hier besonders hervorgehoben, daß eine Abtrennung des Dioxyds vom Suboxyd wegen der gegenseitigen Löslichkeit nur in der festen, nicht aber in der flüssigen Phase, wo die gegenseitige Löslichkeit beträchtlich ist, vorgenommen werden kann. Nach KLEMENC ist die Trennung aus der festen Phase vollständig<sup>41</sup>.

Das Kohlenoxyd kann auch gravimetrisch bestimmt werden. Man leitet zu diesem Zweck das Gas durch eine Mischung von Xylol und Anilin, wobei das in Xylol unlösliche Malonanilid ausfällt<sup>42</sup>.

### Der Polymerisationsvorgang

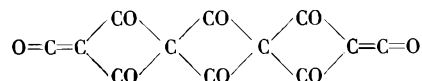
Bereits als die Verbindung entdeckt wurde, bemerkte DIELS, daß sie sehr leicht zu einer roten Masse polymerisiert, der man vorerst die Formel  $(C_3O_2)_x$  zuschrieb<sup>2</sup>. Wie jedoch spätere Untersuchungen zeigten, ist dieser Festkörper je nach den Polymerisationsbedingungen von sehr unterschiedlicher Zusammensetzung, die meist keinem stöchiometrischen Verhältnis entspricht.

Der Mechanismus der Polymerisation und vor allem die Ursache der Reaktion sind bis heute wenig bekannt.

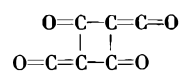
Zuerst haben sich DIELS, BECKMANN und TÖNNIES näher mit der Polymerisation befaßt<sup>42</sup>. Sie bestreiten unter anderem die Behauptung von OTT und SCHMIDT<sup>43</sup> sowie von STOLZENBERG<sup>4</sup>, wonach die Polymerisation durch Phosphorverbindungen ausgelöst werden soll. Vielmehr nehmen sie an, daß die sich bildende Essigsäure diesen Vorgang beschleunigt. Wahrscheinlich sind aber beide Annahmen richtig. Nach KLEMENC kann diese Theorie insofern bestätigt und erweitert werden, als jede Verunreinigung die Polymerisation auszulösen vermag<sup>44</sup>. Nach HURD und PILGRIM soll Hydrochinon die Polymerisation inhibieren<sup>45</sup>.

DIELS berichtet, daß die Polymerisation in Äther besonders rasch vor sich geht<sup>19</sup>. Aus der Farbe und aus

dem Kettencharakter des Polymerisates schließt er – ohne jedoch sichere Hinweise zu haben – auf folgende Struktur:

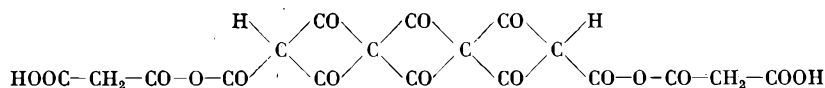


Weiter vermutet er das Dimere

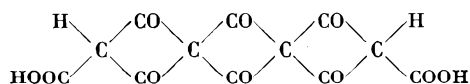


als Zwischenprodukt beim Polymerisationsvorgang.

In Gegenwart von wasserfreier Malonsäure bildet sich statt des roten Polymerisates ein gelbes, stark hygroskopisches pulveriges Produkt, das als ein gemischtes Anhydrid angesehen wird:



Unter Einwirkung von Wasser entstehen Malonsäure und Kohlendioxyd. Die Bildung von Malonsäure ist leicht verständlich; aber auch die Abspaltung von Kohlendioxyd scheint, wenn eine Säure der unten angegebenen Konstitution angenommen wird, nicht überraschend:



Weiter wird über ein schwarzes Produkt berichtet, welches in warmem Wasser in Kohlendioxyd und Malonsäure zerfällt<sup>2,44</sup>. Wird dieses Polymerisat erhitzt, so zerfällt es in Kohlenoxyd, -monoxyd und -dioxyd, wobei ein Rückstand verbleibt, der nach der Analyse ein sauerstoffarmes Kohlenoxyd schwankender Zusammensetzung darstellt. Dieser Rückstand soll auch bei Rotglut keinen Sauerstoff mehr abgeben.

In Übereinstimmung mit DIELS<sup>2</sup> geben auch andere Autoren an, daß ein Polymerisat, welches bei Temperaturen unter 35°C entstanden ist, sich in Wasser unter Rotfärbung auflöst, während ein Produkt, das bei Temperaturen über 35°C entstanden ist, in Wasser nur eine teilweise Löslichkeit besitzt<sup>12,44</sup>.

Nach LUNT und MUMFORD soll das Polymerisat eine Mischung darstellen, welche mehr oder weniger Kohlenoxyd enthält. Über die Zusammensetzung wurden jedoch keine Angaben gemacht<sup>46</sup>.

Eingehend befaßte sich auch KLEMENC mit der Polymerisation<sup>31,44</sup>. Er hat festgestellt, daß die Polymerisation oft explosionsartig unter heftiger Wärmetönung vor sich gehen kann.

Es zeigte sich, daß die Reaktion von der Keimbildung abhängig ist. Durch eine druck- und temperaturabhängige «Induktionsperiode» wird zu erklären versucht, weshalb die Reaktion oft momentan, oft aber erst nach Tagen einsetzt.

<sup>46</sup> R. W. LUNT und L. S. MUMFORD, *J. Chem. Soc.* 1929, 1711.

<sup>40</sup> E. A. PAUW, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 55 (1936) 215.

<sup>41</sup> A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER, *Mh. Chem.* 65 (1935) 405.

<sup>42</sup> O. DIELS, D. BECKMANN und A. TÖNNIES, *Liebigs Ann. Chem.* 439 (1924) 93.

<sup>43</sup> E. OTT und K. SCHMIDT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 55 (1922) 2126.

<sup>44</sup> A. KLEMENC, *Z. physik. Chem. A* 170 (1934) 97; *Z. Elektrochem.* 40 (1934) 488.

<sup>45</sup> C. D. HURD und F. D. PILGRIM, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 757.

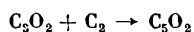
Nach dieser Induktionsperiode soll die Polymerisation temperaturunabhängig verlaufen.

In derselben Arbeit wird auch die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisationsreaktion, die aber wahrscheinlich nur unter bestimmten Bedingungen gilt, angegeben. Unter den gewählten Umständen verläuft die Reaktion pseudomonomolekular.

KLEMENC konnte ebenfalls nachweisen, daß das Polymerisat weder mit dem Monomeren noch mit seinen bei höherer Temperatur entstehenden Zerfallsprodukten, also Kohlenmonoxyd und -dioxid, in einem Gleichgewicht steht.

Über die Kinetik der Polymerisation ist auch von EDWARDS und WILLIAMS referiert worden, doch sind die dort angegebenen Werte für die Polymerisationsgeschwindigkeit mit Vorbehalt aufzunehmen, da nicht alle störenden Verunreinigungen entfernt worden waren<sup>10</sup>.

Die Annahmen über die Polymerisation sind nicht ganz frei von Spekulation. So vermutet DIELS das Vorkommen des Mellitsäureanhydrids  $C_{12}O_9$  im Polymerisat<sup>19</sup>, während KLEMENC als Folgereaktion des Zerfalls des Monomeren die Bildung des Oxydes  $C_5O_2$ , welches nach seiner Ansicht im Polymerisat vorhanden sein soll, nach der Gleichung



annimmt (vgl. Abschnitt «Gleichgewichte»).

Diese Annahme mag allerdings ihre Berechtigung haben, da sich beim thermischen Zerfall des monomeren Kohlenoxyds Kohlendioxyd und Dicarbon bilden, daneben aber ein Niederschlag entsteht, welcher neben dem polymerisierten Dicarbon auch noch Sauerstoff, ziemlich sicher in Form von höheren Kohlenoxyden, enthält. Da das Dicarbon äußerst reaktiv ist, fällt die oben beschriebene Reaktion als Möglichkeit wohl in Betracht, doch konnte sie nicht bestätigt werden.

Bei der Herstellung des Kohlenoxyds aus dem Monoxyd im Ozonisor entsteht ein festes Produkt, das jedoch mit dem normalen Polymerisat nicht identisch zu sein scheint.

Dies läßt sich schon an der von Gelb bis Tiefbraun schwankenden Farbe feststellen, während das oben beschriebene Polymerisat rot oder braunrot ist<sup>33</sup>. Das im Ozonisor gebildete Produkt ist in kaltem Wasser vollkommen unlöslich. In verdünnter Lauge oder in heißem Wasser löst es sich dagegen unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Diese Lösung soll einen charakteristischen Caramelgeruch haben, der beim Lösen des normalen Polymerisates nie beobachtet wurde. Die Zusammensetzung dieses Produktes ist ebenfalls unbekannt.

#### Die Möglichkeit der Ausbildung von Zerfallsgleichgewichten

Um derartige Versuche auszuführen, muß man von einem besonders reinen Gas ausgehen, das am besten aus Diacetylweinsäureanhydrid hergestellt wird<sup>6, 31</sup>; weiter sollen speziell gereinigte Gefäße verwendet werden, um die Polymerisation zu verhindern<sup>5</sup>.

Bei der Verbrennung der Kohle wird das Auftreten von höheren Kohlenoxyden angenommen, die mit dem Suboxyd in Zusammenhang stehen. So hat BRODIE bereits 1873 die Ver-

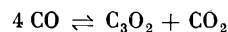
mutung aufgestellt, daß bei der Kohleverbrennung folgende Oxyde auftreten<sup>47</sup>:



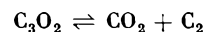
Diese Vermutungen wurden in neuerer Zeit von LAGITTE wieder aufgenommen, der unter anderem auch das Vorkommen des Peroxyds  $CO_3$  in der Flamme vermutet<sup>48</sup>. Ähnliche Überlegungen veranlaßten BERTHELOT zur Formulierung des folgenden Gleichgewichtes:



Dieses Gleichgewicht läßt sich auch auf das Kohlenoxyd, dessen Existenz BERTHELOT noch unbekannt war, anwenden<sup>33</sup>:



Daneben läßt sich auch der Zerfall des Suboxyds zum Dioxyd und zu Dicarbon formulieren<sup>44</sup>:



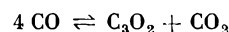
Der Zerfall des Suboxyds und die dabei möglichen Gleichgewichte wurden von KLEMENC untersucht<sup>44</sup>. Die grundlegendste Erkenntnis dieser Versuche liegt in der Feststellung, daß das Suboxyd sowohl homogen als auch heterogen (über das Polymerisat) zerfallen kann.

KLEMENC stellte nun fest, daß beim Zerfall des Suboxyds bei 200 °C das Verhältnis  $CO_2/CO$  konstant bleibt, wenn der Druck variiert wird.

Bei diesem Zerfall entsteht ein Polymerisat, das mit verdünnter Lauge quantitativ Malonsäure bildet. Es wurde nachgewiesen, daß neben dem Suboxyd und dessen Polymerisat, dem in diesem Falle die Formel  $(C_3O_2)_x$  zugeschrieben wird, nur Kohlenmonoxyd und Dioxyd entstanden sind.

Weiter wurde festgestellt, daß ein Zusatz von Kohlenmonoxyd das Verhältnis  $CO_2/CO$  nicht zu verändern vermag, woraus der Schluß gezogen wird, daß der Zerfall des Suboxyds zum Monoxyd kein Gleichgewicht bildet.

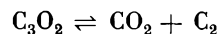
LUNT und MUMFORD kamen durch Versuche im Ozonisor ebenfalls zum Schluß, daß das Gleichgewicht



nicht existiert<sup>46</sup>.

KLEMENC folgerte aus der beschriebenen Erscheinung, daß der Zerfall zum Monoxyd über die polymere Phase vor sich gehen muß. Weiter hat er gezeigt, daß das Polymerisat, welches isoliert und für sich untersucht wurde, mit seinen Zerfallsprodukten nicht im Gleichgewicht steht.

Ein Zusatz von Kohlendioxyd in das Reaktionsgefäß vermag jedoch beim Zerfall das Verhältnis  $CO_2/CO$  zugunsten des Monoxyds zu verschieben. Diese Versuche wurden ebenfalls bei 200 °C ausgeführt. Bei höheren Temperaturen tritt dieser Einfluß wegen der Polymerisation und dem damit verbundenen inhomogenen Zerfall immer mehr zurück. Es darf somit als erwiesen gelten, daß der Vorgang



ein Gleichgewicht darstellt.

<sup>47</sup> B. BRODIE, *Liebigs Ann. Chem.* 169 (1873) 270.

<sup>48</sup> P. LAGITTE, *Rev. Inst. Franç. Pétrole* 3 (1948) 27.

<sup>49</sup> C. BERTHELOT, *C. R. Acad. Sci.* 126 (1898) 609, 131 (1900) 772.

Nun ist aber das Dicarbon eine äußerst unbeständige Partikel, welche sofort zu Graphit polymerisiert. Aus diesem Grunde kann sich das Zerfallsgleichgewicht des Suboxyds zu Dicarbon und zum Dioxyd nicht ausbilden, da durch die Polymerisation das Dicarbon fortwährend aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Das Dicarbon ist ein rotes Gas, das im Absorptionsspektrum anhand der charakteristischen SWAN-Bande, welche ihr Absorptionsmaximum bei 4737 Å hat, erkannt werden kann. Über dieses Gas wurde verschiedentlich berichtet<sup>50</sup>. Der bei der Polymerisation des Dicarbons sich bildende rote Staub, der manchmal auch braun gefärbt sein kann, soll in Lauge, jedoch nicht immer in Wasser löslich sein. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesem Staub nicht nur um ein Produkt der Formel  $C_x$ . Es wird vermutet, daß das Dicarbon mit dem Suboxyd höhere Oxyde bildet, welche in den Niederschlag übergehen<sup>51</sup>. KLEMENC hat in seiner Arbeit auch die Vermutung geäußert, daß die rote Färbung des Gases von kleinen Graphitaggregaten herühren könnte, welche, ähnlich gewissen Farbstoffen, bei genügend kleiner Abmessung nicht alle Lichtwellenlängen zu absorbieren vermögen und somit erst rot, dann braun und schließlich schwarz erscheinen. Röntgenbeugungsversuche bestärken die Ansicht, daß ein derartiges  $C_x$ -Aerosol vorliegt.

Wie bereits erwähnt, erfolgt die Zersetzung des Kohlen-suboxyds bereits bei 200°C teilweise über das Polymerisat zu Kohlenmonoxyd. KLEMENC hat nun festgestellt, daß die Dioxydabspaltung mit steigender Temperatur immer mehr zurücktritt. Doch lassen die wenigen Versuche bei Temperaturen bis zu 650°C keinen Schluß zu, daß dabei ein Gleichgewicht, ähnlich dem Boudouard-Gleichgewicht, auftritt. Versuche bei höheren Temperaturen könnten darüber eventuell Aufschluß geben. Andererseits ist jedoch zu sagen, daß das Boudouard-Gleichgewicht bei den von KLEMENC gewählten Versuchstemperaturen noch keine Rolle spielt, und daß KLEMENC selbst eine Erklärung für diese Erscheinung gibt, dann aber nicht alle Konsequenzen daraus zieht<sup>44</sup>: Er erwähnt, daß eine Temperaturerhöhung die Polymerisation beschleunigt und daß der Zerfall über das Polymerisat zum Monoxyd und zum Dioxyd führt, während der homogene Zerfall nur das Dioxyd liefert. Demnach kann die Verschiebung des Verhältnisses  $CO_2/CO$  mit der Temperatur dadurch erklärt werden, daß dabei der homogene Zerfall in den Hintergrund tritt.

### Reaktionen mit Kohlen-suboxyd

Die Bildung von Malonsäure mit Wasser wurde schon mehrfach erwähnt. Auf dieselbe Art können natürlich auch die Alkali- und Erdalkalisalze der Malonsäure erhalten werden, während mit Ammoniak das Malonamid entsteht<sup>12</sup>. Mit Alkoholen entstehen in der Wärme die entsprechenden Malonester mit einer Ausbeute von etwa 90%<sup>51</sup>.

Ester bilden sich ebenfalls, allerdings mit einer weniger guten Ausbeute, mit Thiolen und Phenolen. Bei sekundären Alkoholen kann die Ausbeute durch Zugabe sirupöser Phosphorsäure erhöht werden.

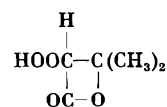
Untersucht wurden auch die Reaktionen mit Essigsäure in verschiedenen Medien<sup>52</sup>.

<sup>50</sup> R. C. JOHNSON, *Philos. Trans. Roy. Soc. (London) A* 226 (1927) 157. R. WILDT, *Z. Physik* 54 (1929) 864. D. STEBBIN, *Lick Obs. Bull.* 1903, Nr. 41. M. LA ROSA, *Ann. Physik* 34 (1911) 95, 222; *Nature* 118 (1926) 28.

<sup>51</sup> G. HAGELLOCH und E. FEESS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 84 (1951) 730.

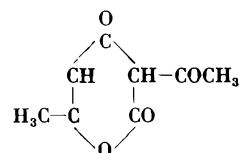
<sup>52</sup> O. DIELS und D. BECKMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 439 (1924) 85.

Mit wasserfreier Oxalsäure bildet sich in Aceton in der Kälte das Lacton der  $\beta$ -Oxy-Isopropylmalonsäure. Diese Reaktion wird als Beweis für die zyklische Form der Kohlen-suboxyd-molekel angesehen:



BILLMANN und SMITH berichten über Grignard-Reaktionen mit Kohlen-suboxyd<sup>53</sup>, deren Bedeutung bereits einige Jahre zuvor von PIATTI<sup>1</sup> hervorgehoben wurde.

Mit Methylmagnesiumjodid beispielsweise entsteht die Dehydracetsäure durch Kondensation des Zwischenproduktes  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{C}=\text{O}$ :



Mit Cyclohexylmagnesiumbromid entsteht das 2,4,6-Trihexahydrobenzoylphloroglucin.

Untersucht wurden ebenfalls die Friedel-Crafts-Reaktionen<sup>54</sup>, doch scheinen sie wegen der raschen Polymerisation des Suboxyds äußerst schlechte Ausbeuten zu liefern. Versuche einer katalytischen Hydrierung mit Nickel- und Palladiumkatalysatoren haben zu keinem einheitlichen Produkt geführt<sup>55</sup>. Zur Hauptsache entstand Propylen neben Essigsäure, Estern, etwas Propan sowie Wasser.

DIELS hat vor allem die mit Chinin, Chinolin, Nicotin und Codein sich bildenden Anlagerungsverbindungen untersucht<sup>56</sup>, während RATH und seine Mitarbeiter die Eigenschaften des Suboxyds in der Färberei untersucht haben<sup>57</sup>.

Die Verbindung vermag die Aminogruppen zu blockieren und bewirkt aus diesem Grunde einen Reservierungseffekt gegenüber sauren Farbstoffen.

Eine besondere Arbeit befaßt sich mit den Reaktionen der Amine mit dem Suboxyd<sup>40</sup>.

Es ist beachtenswert, wie gut die Chemie des Kohlen-suboxyds heute bekannt ist, obschon die Verbindung bis jetzt keine praktische Bedeutung hat. Für weitere Reaktionen des Kohlen-suboxyds vgl.<sup>2, 19, 32, 42, 58</sup>.

### Zusammenfassung

Es wurde anhand der Literatur eine Übersicht über das Kohlen-suboxyd gegeben. Zweck dieser Arbeit ist es vor allem, eine eingehendere Kenntnis der Verbindung und ihrer Eigen-

<sup>53</sup> J. H. BILLMANN und C. M. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 3174.

<sup>54</sup> J. H. BILLMANN, G. E. TRIPP und R. V. CASH, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 720.

<sup>55</sup> K. A. KOBE und L. H. REYERSON, *J. Physic. Chem.* 35 (1931) 3025.

<sup>56</sup> O. DIELS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 59 (1926) 2558.

<sup>57</sup> H. RATH, H. MEYER und H. BIERLING, *Melliand Textilber.* 33 (1952) 427.

<sup>58</sup> D. J. CRAM und R. L. ZIMMERMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2646.

schaften zu vermitteln. Sollen mit der Verbindung Versuche angestellt werden, so ist es unumgänglich, mit ihr vertraut zu sein. Aus diesem Grunde wurde den herkömmlichen Herstellungsmethoden ein besonderer Abschnitt eingeräumt.

Es zeigte sich, daß der Polymerisationsvorgang des Suboxyds noch nicht abgeklärt ist und daß über die Zusammensetzung des Polymerisates mehr Vermutungen als erwiesene Tatsachen existieren.

Um die Frage der Gleichgewichte hat sich KLEMENC bemüht<sup>44</sup>. Es gelang ihm, zu zeigen, daß das Suboxyd mit dem Monoxyd kein Gleichgewicht bildet. Der Zerfall des Suboxyds zum Dioxyd und zu Dicarbon stellt wohl ein Gleichgewicht dar, das sich jedoch wegen der Polymerisation des Dicarbons nicht einstellen kann. Die Gleichgewichtskonstante dieses Zer-

falls beträgt nach KLEMENC bei 200°C  $10^{-7}$ ; das Suboxyd ist demnach eine recht stabile Partikel.

Aus der erwähnten Arbeit geht also hervor, daß das Suboxyd *nicht* durch eine Gleichgewichtsreaktion aus dem Dioxyd oder aus dem Monoxyd herstellbar ist. Daß die Herstellung im Ozonisor schlechte Ausbeuten liefert, dürfte unter anderem auf die sofort eintretende Polymerisation, der man bis jetzt nicht zu begegnen weiß, zurückzuführen sein.

Als Weg zu einer wirtschaftlichen Synthese des Kohlen-suboxyds würde noch eine Beeinflussung des Fischer-Tropsch- oder des Generator-Prozesses offenstehen. Da jedoch über die Bildung höherer Kohlenoxyde bei diesen Prozessen bis jetzt keine näheren Untersuchungen vorliegen, müßten diesbezügliche Versuche ganz auf das Gebiet der Empirie verlegt werden.