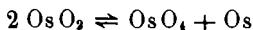


Bei noch höherer Temperatur zerfällt das Oxyd nach der Gleichung:



in Osmiumtetroxyd und Osmium. Hält man den Partialdruck des ersten auf etwa 100 mm, so kann der Zerfall bis etwa 650° hintangehalten werden.

**76. Alfred Stock und Hugo Stoltzenberg:  
Über die Darstellung des Kohlensuboxydes aus Malonsäure  
und Phosphorpentoxyd.**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 21. Februar 1917).

Die Darstellung des  $\text{C}_3\text{O}_2$  nach Diels aus Malonsäure und Phosphorpentoxyd<sup>1)</sup> läßt sich technisch verbessern, indem man das  $\text{C}_3\text{O}_2$ , der Einwirkung des Phosphorpentoxydes möglichst rasch entzieht, und indem man sich bei der Isolierung des  $\text{C}_3\text{O}_2$  aus dem zunächst entstehenden  $\text{C}_3\text{O}_2\text{-CO}_2$ -Gemisch der von uns für alle ähnlichen Fälle empfohlenen<sup>2)</sup> Tensionsmessung bedient.

Die Malonsäure spaltet sich bei der Reaktion im wesentlichen 1. in Kohlensuboxyd und Wasser ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), 2. in Essigsäure und Kohlendioxyd ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{CO}_2$ ). Bisher führte man die schlechte Ausbeute an  $\text{C}_3\text{O}_2$  auf das Überwiegen der Reaktion 2 zurück. Quantitative Untersuchungen zeigten uns jetzt, daß die Sache anders liegt. Es gehen offenbar große Mengen  $\text{C}_3\text{O}_2$  verloren, weil sich dieses in Berührung mit Phosphorpentoxyd überaus schnell zu seinem roten Polymeren kondensiert. Ein anderer kleinerer Teil verschwindet vielleicht, weil er mit der Essigsäure reagiert<sup>3)</sup>.

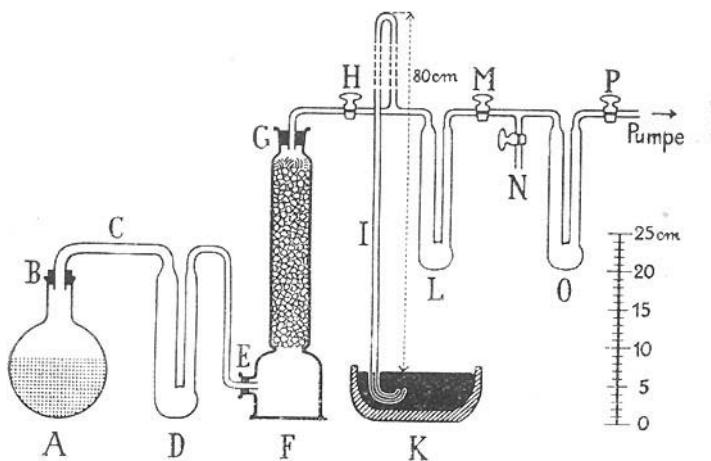
Unsere Apparatur (s. d. Abbildung) besteht aus dem 1-L-Kolben A, dem mindestens 10 mm weiten Verbindungsrohr C, dem geräumigen

<sup>1)</sup> Vergl. Diels und Wolff, B. 39, 689 [1906], Diels und Meyerheim, B. 40, 355 [1907], Diels und Blumberg, B. 41, 82 [1908], Diels und Lalín, B. 41, 3426 [1908]. Für die praktische Darstellung von reinem  $\text{C}_3\text{O}_2$  bleibt dieses Verfahren wohl den später angegebenen (Staudinger und Klever, B. 41, 906 [1908]; Staudinger und Bereza, B. 41, 4461 [1908]; Ott, B. 47, 2388 [1914]) überlegen. Die erforderliche gepulverte, trockene Malonsäure ist von Merck gebrauchsfertig zu beziehen.

<sup>2)</sup> Vergl. Stock, B. 47, 154 [1914].

<sup>3)</sup> Diels und Lalín, l. c.

U-Rohr D (stärkerer Schenkel: 3 cm weit), dem großen, mit frisch ausgeglühtem Calciumoxyd (erbsengroße Stücke) beschickten Trocken-turm F, den Hähnen H, M, N, P, dem als Manometer und zur Gasableitung dienenden, in der Schale K unter Quecksilber endenden, 80 cm langen Rohr J<sup>1)</sup> und den zwei U-Rohren L und O. B ist ein durch leichtes Einfetten gedichteter Gummistopfen; E und G sind mit Marineleim überzogene Körbe. Im übrigen sind alle Apparateile durch Verblasen oder Verkitten mit einander gasdicht verbunden. An P schließt sich eine Luftpumpe an (Leistung: Vakuum von etwa  $\frac{1}{10}$  mm; auf die Pumpgeschwindigkeit kommt es weniger an).



Die wesentlichen Operationen sind in Kürze: Gründliches Mischen von 20 g Malonsäure, 40 g ausgeglühtem Seesand und 200 g frischem, nicht klumpendem Phosphorpentooxyd<sup>2)</sup>) im Kolben A. Vollständiges Evakuieren der Apparatur; Schließen von P; mehrstündigtes Stehenlassen zur Entfernung aller Feuchtigkeit und zur Prüfung auf vollständige Dichtheit. Ingangsetzen der Pumpe; Öffnen von P; Kühlen von D in flüssiger Luft. Erhitzen von A in einem auf 140° vorgewärmten Ölbad. Nach 1 Stunde (Badtemperatur zwischen 140° und 150°) ist die Zersetzung der Malonsäure beendet. Alles Flüchtige ist schnellstens nach D destilliert; wegen der Weite des Rohres C überschreitet der Druck im Kolben A niemals einige Zehntel mm. Entfernen des

<sup>1)</sup> Zweckmäßig wird neben J ein gleichfalls in die Schale K tauchendes Vergleichsbarometer angebracht.

<sup>2)</sup> Dies sind die von Diels und Blumberg vorgeschriebenen Substanzmengen.

Ölbades; Schließen von P; Abstellen der Pumpe; Einlassen getrockneter Luft durch N in die Apparatur; Abnehmen des Kolbens A; Verschließen des offenen Endes von C mit einem gefetteten Gummistopfen; Evakuieren der Apparatur bis auf einige cm Druck; Schließen von P; Kühlen von L in flüssiger Luft; möglichst langsames Destillieren des Inhaltes von D durch den Kalkturm nach L (Luftbad allmählich senken; aufpassen, daß sich L nicht verstopt). Der Kalk hält Essigsäure und andre die Haltbarkeit des  $C_3O_2$  herabsetzende Verunreinigungen zurück<sup>1)</sup>. Vollständiges Evakuieren. Es folgt die Fraktionierung des in L kondensierten Gemisches von  $C_3O_2$  (Siedepunkt + 6°) und  $CO_2$  (− 78°). Man schließt H, bringt L in ein Alkoholbad von − 115° bis − 110°<sup>2)</sup> und kühlte O in flüssiger Luft. Der Inhalt von L (Tension: anfangs einige cm) bleibt, solange er noch viel  $CO_2$  enthält, fest, was den Erfolg der Fraktionierung erschwert; man schmilzt ihn deshalb nach einigen Minuten zusammen (M schließen, L unter Beobachten des Druckes am Manometer G vorübergehend warm werden lassen, M erst öffnen, nachdem sich die Substanz in L wieder auf die Temperatur des Alkoholbades abgekühlt hat) und setzt unter häufigem Schütteln von L das Destillieren fort, indem man von Zeit zu Zeit die Tension des Rückstandes prüft. Wenn diese bei der tiefen Temperatur nur noch einige Zehntel mm beträgt, bestimmt man sie auch bei 0°. Liegt die 0°-Tension zwischen 60 und 59 cm, so besteht der Rückstand in L aus praktisch reinem  $C_3O_2$ . Das ganze Fraktionieren dauert etwa ¾ Stunde.

Man kann dem Apparat nun durch J hindurch nach Belieben  $C_3O_2$  entnehmen, indem man L über den Siedepunkt des  $C_3O_2$  erwärmt und das entweichende Gas über Quecksilber auffängt. In der Zwischenzeit kühlte man L in Eis oder, falls der  $C_3O_2$ -Vorrat länger (mehrere Tage) aufgehoben werden soll, in Kohlendioxyd oder flüssiger Luft. Der schließlich in L bleibende Gasrest ist mit Luft von Hahn N aus herauszudrücken.

Ausbeute an praktisch reinem, in L gesammeltem  $C_3O_2$ , bei einer nach dieser Vorschrift durchgeführten Darstellung: 968 ccm Gas<sup>3)</sup> = 2.94 g. Die ersten hiervon entnommenen 40 ccm Gas enthielten noch 0.5 ccm  $CO_2$ , die zweiten 40 ccm 0.2 ccm  $CO_2$ ; der Rest war  $CO_2$ -frei. Der Vorlauf im U-Rohr O erwies sich nach dem Vergasen

<sup>1)</sup> Kohlendioxyd absorbiert er übrigens entgegen der Annahme von Diels und Blumberg nicht.

<sup>2)</sup> Flüssige Luft unter Röhren in Alkohol fließen lassen, bis dieser leimartig zähflüssig ist; Thermometer unnötig.

<sup>3)</sup> Alle Gasvolumina auf 0° und 760 mm reduziert; Drucke in Quecksilber von Zimmertemperatur.

als ein Gemisch von 1188 ccm  $\text{CO}_2$  und 114 ccm  $\text{C}_3\text{O}_2$ .  $\text{C}_3\text{O}_2$ -Verlust bei der Trennung von  $\text{CO}_2$ , also rd. 10%. Insgesamt erhalten: 1081 ccm = 3.28 g  $\text{C}_3\text{O}_2$ , und 1189 ccm = 2.35 g  $\text{CO}_2$ . Danach waren 25% der angewandten 20 g Malonsäure in Kohlensuboxyd und Wasser, 28% in Essigsäure und Kohlendioxyd zerfallen. Man kann annehmen, daß auch die übrigen 47% die Kohlensuboxyd-Spaltung erlitten, daß aber das dabei gebildete  $\text{C}_3\text{O}_2$  teils mit der Essigsäure reagierte, zum größeren Teile sich unter dem Einflusse des Phosphorpentoxides polymerisierte.

Mit der beschriebenen Apparatur, die übrigens auch zur Darstellung, Isolierung und Aufbewahrung anderer leicht kondensierbarer Gase zu verwenden ist, kann man im Kolben A zunächst hinter einander mehrere Portionen Malonsäure-Phosphorpentoxid verarbeiten, ehe man die Kondensate gemeinsam weiter behandelt.

Die Ausbeuten an  $\text{C}_3\text{O}_2$  sinken um  $\frac{1}{3}$  und mehr<sup>1)</sup>, wenn der Druck im Kolben A bei der Darstellung infolge Hemmung der Gasableitung steigt und das  $\text{C}_3\text{O}_2$  daher länger mit dem Phosphorpentoxid in Berührung bleibt. Um dies zu verhindern, haben wir Rohr C so weit gewählt und den Kulturm F hinter U-Rohr D gelegt. Dagegen sind die Ausbeuten wenig abhängig von der Reaktionstemperatur und bleiben sich bei Ölbad-Temperaturen zwischen 110° und 155° fast gleich.

Schmelzpunkt des reinen  $\text{C}_3\text{O}_2$ : -111.3° (mit dem kürzlich beschriebenen<sup>2)</sup> Apparat bestimmt; Thermometer beim benachbarten Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffes, -112.4°, geeicht).

Tensionen:	-100°	-93.5°	-81.2°	-74.5°	-69.7°	-64.0°	-59.7°
	0.1	0.15	0.4	0.8	1.15	1.8	2.5 cm
	-53.7°	-49.0°	-44.6°	-38.7°	-35.0°	-28.5°	-25.0°
	3.35	5.0	6.2	8.9	11	16	19
	-13.0°	-8.5°	-5.4°	-2.5°	0°	+ 2.4°	+ 4.4°
	33	41	47	53	59	65	70
							75 cm.

Genaue 0°-Tension: 587 bis 589 mm.

Die Polymerisierung des gasförmigen  $\text{C}_3\text{O}_2$  zu den roten, wasserlöslichen Kondensationsprodukten ist ausgesprochen autokatalytischer Art. Sie bleibt bei Zimmertemperatur oft tagelang aus, geht aber, einmal eingeleitet, in 24 Stunden zu Ende. Reines  $\text{C}_3\text{O}_2$  hinterläßt nicht den geringsten Gasrest. Ein Einfluß des Lichtes ist nicht deutlich zu erkennen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt von der Beschaffenheit der Gefäßoberfläche ab; vereinzelte leichte Abscheidungen

<sup>1)</sup> Das ist etwa auf die nach der früheren Arbeitsweise zu erhaltende  $\text{C}_3\text{O}_2$ -Menge.

<sup>2)</sup> Stock, B. 50, 156 [1917].

des Polymeren werden zu dicken Beschlägen »entwickelt«. Unter verminderterem Druck oder z. B. mit  $\text{CO}_2$  verdünnt, ist  $\text{C}_3\text{O}_2$  wesentlich beständiger.

Gegenwart von Phosphorpentoxyd beschleunigt die Polymerisierung außerordentlich. Wir brachten 100 ccm  $\text{C}_3\text{O}_2$  mit 4 g Phosphorpentoxyd, die sich, auf Glaswolle verteilt, in einem zunächst evakuierten Rohre befanden, in Berührung: das  $\text{C}_3\text{O}_2$  verschwand in Bruchteilen einer Minute unter Wärmeentwicklung und Rotfärbung des Phosphoroxydes restlos. Die Hettigkeit dieser Reaktion muß die Ausbeute bei der Darstellung aufs ungünstigste beeinflussen.

$\text{C}_3\text{O}_2$  löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und in Xylol. 34 ccm Gas wurden über Quecksilber von 0.8 ccm  $\text{CS}_2$  bei  $24^\circ$  vollständig absorbiert; die Lösung blieb tagelang klar. Einige Zehntel ccm Xylol nahmen 16 ccm Gas auf.

Mit Wasser liefert  $\text{C}_3\text{O}_2$ -Gas quantitativ Malonsäure. Reines  $\text{C}_3\text{O}_2$  wird von wenigen Tropfen Wasser in einer Stunde völlig absorbiert: Bei Mischungen mit andren Gasen, z. B. mit Kohlendioxyd, ist die Reaktion in 24 Stunden beendet, so daß sie sich zu einer sehr genauen analytischen Bestimmung des  $\text{C}_3\text{O}_2$  eignet. Beleganalysen:

1. 17.40 ccm  $\text{C}_3\text{O}_2 + 0.30$  ccm  $\text{CO}_2$ . Dazu 0.2 ccm Wasser. Gasrest nach 24 Stunden: 0.18 ccm. 0.2 ccm Wasser lösen ( $23^\circ$ ) 0.16 ccm  $\text{CO}_2$ . Also wiedergefunden: 0.34 ccm  $\text{CO}_2$ .

2. 9.29 ccm  $\text{C}_3\text{O}_2 + 9.82$  ccm  $\text{CO}_2$ . Dazu einige Tropfen Wasser. Nach 24 Stunden Rückstand von 9.87 ccm  $\text{CO}_2$  (auf Trockenheit reduziert).

3. 0.35 ccm  $\text{C}_3\text{O}_2 + 16.87$  ccm  $\text{CO}_2$ . Dazu 0.1 ccm Wasser. Nach 24 Stunden: 16.94 ccm Gas (trocken; Wasser-Löslichkeit des  $\text{CO}_2$  berücksichtigt).

Nach diesem Verfahren führten wir die oben angegebenen Analysen der  $\text{C}_3\text{O}_2$ - $\text{CO}_2$ -Gemische aus. Bei den Ausbeutebestimmungen brachten wir das zu analysierende Gas in einen großen mit einem Manometer versehenen Kolben von bekanntem Volumen, lasen Druck und Temperatur ab, gaben in den Kolben einige ccm Wasser und bestimmten täglich die Menge des noch vorhandenen Gases. Diese verkleinerte sich nach einigen Tagen nicht mehr, nachdem alles  $\text{C}_3\text{O}_2$  in Malonsäure übergegangen war. Die Wasseraufnahme vollzog sich hier ziemlich langsam, weil das  $\text{C}_3\text{O}_2$ -Gas unter kleinem Druck stand.