

3) Cystin(-S-S-), bestimmt nach Folin¹⁾ und Sullivan¹⁰⁾: Für die Bestimmungen nach Folin und Sullivan wurden die folgenden Mengen trocknen Giftes während der in der Tafel genannten Zeiten mit 5 bzw. 11 ccm des von du Vigneaud für die Hydrolyse des Insulins angegebenen Salzsäure-Ameisensäure-Gemisches⁹⁾ hydrolysiert:

Stunden	4	8	18	24	28	50	67
mg	3.357	2.162	3.659	7.610	7.980	31.80	29.00
ccm Säuregemisch	5	5	5	5	5	11	11
Gesamtmenge des Hydrolysats	1	1	1	2.5	2.5	10	10
γ Cystin(-S-S-) je ccm Hydrolysat nach	{ Folin 350	{ Sullivan, 263	{ 505	{ 416	{ 440	{ 375	{ 320
% Cystin(-S-S-) gefunden nach	{ Folin 10.4	{ Sullivan, 12.3	{ 13.9	{ 13.6	{ 13.8	{ 11.7	{ 11.1
						{ 375	{ 324
						{ Folin 11.7	{ 11.2

Bei den größeren Mengen verfahren wir wie früher⁵⁾ angegeben. Es wurde auf 10 ccm aufgefüllt und sowohl für die Folin- wie für die Sullivan-Reaktion je 1 ccm benutzt.

Wir fanden es später ausreichend, die für Cystin(-S-S-) höchst spezifische Reaktion nach Sullivan¹⁰⁾ mit je nur 2—4 mg Gift durchzuführen. Dabei wurde gleichzeitig in einer Probe der Wassergehalt bestimmt und von der Einwaage in Abzug gebracht. Wir verfahren so, daß etwa 3 mg Gift in ein längliches, hohes Schliffkölbchen von 40 ccm Inhalt eingewogen wurden. Nach Zugabe von 5 ccm Salzsäure-Ameisensäure-Gemisch wurde das Gift beispielsweise 18 Std. unter Rückfluß in der Weise hydrolysiert, daß nur der mit Flüssigkeit bedeckte Boden ins 140—150° warme Ölbad tauchte, so daß keine Substanz an den heißen Wänden antrocknen konnte, was die Ergebnisse erfahrungsgemäß schädigt. Nach Abdestillieren der Säure bei einem Unterdruck von 60 mm wurden 1—2 ccm Wasser zugegeben und auch dieses überdestilliert. Der Rückstand wurde bei 100°/2 mm von den letzten Spuren Säure befreit, 1 ccm 0.1-n. Salzsäure und 4 ccm Wasser zugegeben und nun, wie früher für größere Ansätze beschrieben, verfahren. Wir benutzten zur colorimetrischen Auswertung das Zeiss'sche Stufenphotometer und erhielten für das Naja-Gift nach 18—28-stdg. Hydrolyse 13.6—13.9 % Cystin(-S-S-), was 3.63—3.71 % Schwefel entspricht.

274. Alfons Klemenc: Bemerkungen über das Tricarbondioxyd. (Erwiderung zu Otto Diels: Zur Frage des „Pentacarbondioxyds“¹⁾.)

[Aus d. Institut f. Anorgan. u. Analyt. Chem. d. Techn. Hochschule Wien].
(Eingegangen am 8. Juli 1938.).

Herr O. Diels hat sich unter dem genannten Titel mit dem von uns beschriebenen Pentacarbondioxyd befaßt. Es werden eine Reihe von Bedenken angeführt, welche gegen die tatsächliche Auffindung einer solchen Verbindung sprechen. Ich ergreife gerne die Gelegenheit, um die vorläufigen Bedenken mit wenigen Worten zu zerstreuen.

Es wäre zu betonen, daß das als Ausgangsmaterial dienende Tricarbondioxyd (Kohlensuboxyd), das wir aus Malonsäure hergestellt haben, stets auf das peinlichste nach der Hochvakuumtechnik gereinigt worden ist und auf diese Weise Begleitstoffe, wie Kohlendioxyd, Essigsäure, Wasser und andere vollständig ausgeschlossen sind²⁾. Auf Malonsäureester zurückzugreifen, wäre aus diesem Grunde nicht notwendig. Es war daher eine besondere Prüfung auf den Wasserstoffgehalt der Verbindung vorerst nicht so wichtig, die aber selbstverständlich nachzutragen sein wird. Warum nur bei dem aus Malonsäure nach O. Diels und G. Meyerheim³⁾

¹⁾ B. 71, 1197 [1938].

²⁾ s. A. Klemenc, „Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen“, Akad. Verl.-Ges. Leipzig (1938). ³⁾ B. 40, 355 [1907].

hergestellten Tricarbondioxyd das Pentacarbondioxyd entsteht, ist uns ebenso unverständlich wie vorher, doch sind bei Gasreaktionen derartige Besonderheiten nicht selten.

Hr. O. Diels meint, schon das Tricarbondioxyd sei außerordentlich zersetzblich, das Pentacarbondioxyd müßte dann noch viel unbeständiger sein. Das Tricarbondioxyd ist jedoch nicht zersetzblich. In einer im Druck befindlichen Arbeit wird gezeigt, daß man Tricarbondioxyd bei Drucken zwischen 10—20 mm an glühenden Platindrähten (Temperatur 1200°) vorbeiführen kann, ohne daß Zersetzung beobachtet werden kann. Wie immer die Sachen im einzelnen liegen mögen, so ist daraus jedenfalls zu schließen, daß der Zerfall der Molekel nicht stärker betont ist, als dies bei anderen organischen Verbindungen der Fall sein wird. Es scheint mir deshalb nicht richtig zu sein, dem Pentacarbondioxyd im vorhinein eine besondere Zersetzblichkeit zuzuschreiben. Ja ich möchte gerade in dem Bestehen dieser Verbindung eine erste Bestätigung für die schönen und weit ausgreifenden Gedanken sehen, welche Diels 1926 ausgesprochen hat, und die ich wiederhole: „Man wird also im Fortschreiten dieser Reihen (C_3O_2 , C_4O_2 , C_5O_2 usw.) 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“. Könnte hier das Pentacarbondioxyd nicht schon diesen Charakter haben, der wohl nicht Zersetzblichkeit bedeuten wird?

Eine typische Eigenschaft des Tricarbondioxyds ist sein starkes Polymerisationsvermögen, welches die hauptsächliche Ursache seiner ungefügigen Natur ist. Aber auch hier kann man große Überraschungen erleben. Flüssiges Tricarbondioxyd läßt sich monatelang als helle Flüssigkeit in zugeschmolzenen Gefäßen unverändert aufbewahren. Manchmal jedoch tritt aus ganz unerklärbaren Gründen ohne äußeren Anlaß nach einiger Zeit heftige explosionsartige Polymerisation ein.

Die von Hrn. Diels hervorgehobene Unstimmigkeit des Dampfdrucks ist richtig. Wir haben diesen Fehler bald nach der Drucklegung bemerkt und sind auch von anderer Seite darauf aufmerksam gemacht worden. Im Gange befindliche Untersuchungen werden dies richtigstellen müssen.

Es wird ferner die Reaktion $C_3O_2 + C_2 \rightleftharpoons C_5O_2$ in Zweifel gezogen. In der schon genannten in Druck befindlichen Arbeit wird gezeigt, daß das Dicarbongas sehr reaktionsfähig ist. So vermag es bei 200° bei Drucken von der Größenordnung 10⁻³ mm mit Sauerstoff und Wasserstoff zu reagieren und liefert entsprechend Kohlenoxyde bzw. Kohlenwasserstoffe. Eine weitere Reaktion liegt in der Gleichgewichtseinstellung $CO_2 + C_2 \rightleftharpoons C_3O_2$ vor. Bei der Bildung des Pentacarbondioxyds käme es sonach auf die viel seltener verlaufende Reaktion $CO_2 + 2C_2 \rightleftharpoons C_5O_2$ heraus.

In den Elementarprozessen der heterogenen Kohleverbrennung ist die Bildung von besonderen Kohlenstoffoxyden wahrscheinlich, und Beobachtungen, welche darauf hinweisen, daß unter diesen auch Tricarbondioxyd sein kann, verdienen vom Standpunkte der Forschung auf diesem Gebiete besondere Beachtung. Diese Bemerkung in einer unserer Arbeiten kann und soll in keiner Weise die Bedeutung der außerordentlich schönen Arbeiten von Hrn. O. Diels über das Tricarbondioxyd mindern. Wir und alle, welche mit diesem Gase zu tun haben, erkennen den hohen Wert der Entdeckung desselben, welche uns zum Ausgangspunkt für das Studium besonderer Kohlenstoffoxyde werden kann.