Polyisobutylen von $P = 2600$ ($M = 145\,000$) in Benzol angeführt²⁰, was etwa 3%/°C entspricht, also recht erheblich ist.

Eine gute Bestätigung der erwarteten gegenläufigen Abhängigkeit von $[\eta]$ und TK gibt Tab. 5 nach Evans und Young³¹, die Polyisobutylen (ähnlich B 15) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 2 Temperaturen gemessen haben. Das zuletzt aufgeführte Lösungsmittel ist als Ester nicht ohne weiteres mit den Kohlenwasserstoffen vergleichbar.

Die Bestätigung der Erwartung nach Abb. 1 ist künftigen Untersuchungen vorbehalten.

Es sei hier nur erwähnt, daß „Mizellkolloide“ vielfach *kleinere* TK als „Molekülkolloide“ haben.

³¹ H. C. Evans u. D. W. Young, Ind. Engng. Chem. **34**, 461 [1942]; **39**, 1676 [1947].

somit kann der TK nicht als entscheidende Größe für eine Unterscheidung beider Stoffklassen benutzt werden (vgl. Anm. 2).

Aus den besprochenen Ergebnissen geht deutlich hervor, welche große Bedeutung die eingehende Untersuchung der Beeinflussung der Viskositätszahl durch Lösungsmittel und Temperatur für das Verständnis des Zustandes der Hochmolekularen in Lösung hat. Diese Erscheinungen sind aber bisher eher als Störungen betrachtet worden.

Nach Abschluß der Arbeit sind dem Verf. folgende Arbeiten zugänglich geworden, die zum Teil sehr ähnliche Gedankengänge entwickeln: M. L. Huggins, J. appl. Physics **10**, 700 [1939]; **14**, 246 [1943]; P. J. Flory, J. chem. Physics **10**, 51 [1942]; T. Alfrey, A. Bartovics und H. Mark, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1557 [1942] (zitiert nach Huggins II). Diese Autoren führen die Lösungsmittelabhängigkeit der Viskositätszahl auf Änderungen der Knäuelung zurück, da eine starke Wechselwirkung des Gelösten mit dem Lösungsmittel eine gestrecktere Form des Fadenmoleküls und eine höhere Viskositätszahl bedingt.

Kohlenoxydverbindungen der Nichtmetalle II

Eigenschaften von Carbonylcyanid

Von OSKAR GLEMSER und VIKTOR HÄUSSER¹

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **3b**, 159–163 [1948]; eingegangen am 24. April 1948)

Carbonylcyanid wird nach Malachowski und Mitarbb.² dargestellt. Das im Hochvakuum gereinigte Produkt schmilzt bei $-37,9^\circ\text{C}$, die Dampfdrucke folgen der Tensionsgleichung $\log p = -1960/T + 8,6679$; Sdp.₇₆₀ $65,6^\circ\text{C}$; mittlere molare Verdampfungswärme 8969 cal; Troutonsche Konstante 26,5. Für die Flüssigkeitsdichten zwischen 0 und $18,6^\circ\text{C}$ ist die lineare Beziehung $d_t = 1,1541 (1 - 0,001211 t)$ gültig. Der Brechungsindex ist $n_D^{18,40} = 1,3547$; Molekularrefraktion 15,45; Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{18,40} = 10,68$; Dipolmoment $\mu = 1,35 \cdot 10^{-18}$ el.st. E. Molare Verbrennungswärme bei konstantem Druck $331,97 \pm 0,64$ Kcal; Bildungswärme nach $3 C_{\beta\text{-Graph}} + \frac{1}{2} O_2 + N_2 = CO(CN)_2 - 47,5$ Kcal. Die Löslichkeit in Phosgen bei $-22,8$ und 0° sowie die Löslichkeit in Carbonylselenid bei $-31,3^\circ\text{C}$ wird mittels Dampfdruckmessungen bestimmt.

Durch Belichtung wird Carbonylcyanid nicht verändert; gegenüber trockenen porösen Stoffen bleibt es auch bei 100° beständig.

Die erste erfolgreiche Synthese des Carbonylcyanids $CO(CN)_2$ gelang Malachowski und Mitarbb.². Die vorher darüber angestellten Versuche sind praktisch ohne Ergebnis geblieben. So vermochten weder Carstanjan und Schertel⁴ aus Quecksilbercyanid und Kohlenoxyd, noch Gintl⁵ aus Silbercyanid und Phosgen, Carbonylcyanid zu gewinnen. Auch ist es sehr zweifelhaft, ob Berthelot und Gaudechon⁶ aus Kohlenoxyd und Dicyan bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen oder durch ultraviolette Strahlen ein polymeres

Carbonylcyanid erhalten haben. Diels und Mitarbb.⁷, die durch Ozonisierung von Oxymethylenmalonnitril die Synthese versuchten, kamen ebenfalls nicht zum Ziel.

Malachowski und Mitarbb.² benützten als Ausgangsmaterial Diisonitrosoaceton, das mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylderivat übergeführt wurde. Durch thermische Abspaltung von 2 Mol. Essigsäure bildete sich Carbonylcyanid.

⁴ Carstanjan u. Schertel, J. prakt. Chem. **4**, 49 [1871].

⁵ Gintl, J. prakt. Chem. **4**, 362 [1871].

⁶ D. Berthelot u. H. Gaudechon, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **156**, 1766, 1990 [1913].

⁷ O. Diels, H. Gärtner u. R. Knaack, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3439 [1922].

¹ Diss. V. Häusser, Techn. Hochschule Aachen 1943.

² R. Malachowski, L. Jurkiewicz u. J. Wojtowicz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1012 [1937].

³ Alle Temperaturangaben in Celsius-Graden.

Carbonylcyanid wird als klare Flüssigkeit vom Sdp. 65,5° und Schmp. 35–36° beschrieben; spezif. Gewicht bei 20° = 1,124, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3919$. Es brennt mit purpurvioletter, blaugesäuerter Flamme und erinnert in seinem Geruch an Blausäure. Mit kaltem Wasser reagiert es explosionsartig unter Bildung von Cyanwasserstoff und Kohlensäure.

Carbonylcyanid verdient Beachtung, weil es sich als ein wirksames Mittel zur Einführung des Cyanformylrestes in organische Verbindungen erwies⁸. Uns interessierte die Beziehung des Carbonylcyanides zu den Carbonylhalogeniden; ein Vergleich mit dem von uns näher untersuchten Carbonylselenid⁹ lag nahe.

I. Darstellung von Carbonylcyanid

Wir hielten uns bei der Darstellung von $\text{CO}(\text{CN})_2$ im wesentlichen an die Vorschrift von Malachowski und Mitarbb.². Bezogen auf Diisonitrosoacetone, konnten wir eine Ausbeute von 40% erreichen (Literaturangabe 44%). Zu beachten ist, daß von der Nitrosierung der Acetondicarbonsäure an bis zur Darstellung des Carbonylcyanids alle Reaktionen als Nebenprodukt erhebliche Mengen Blausäure lieferten¹⁰.

Als Verunreinigungen waren Blausäure, Kohlendioxyd und Essigsäure vorhanden. Das Rohprodukt wurde mehrmals fraktioniert und dann in einer Hochvakuumapparatur aus Jenaer Glas bei verschiedenen Drucken bis zur Konstanz der Dampfdrucke destilliert.

Die explosionsartig verlaufende Hydrolyse bei Zugabe von Wasser konnten wir bestätigen. Die bei langsamer Hydrolyse entstehende feste Zwischenverbindung, vermutlich freie Cyanameisensäure², isolierten wir im Hochvakuum. Sie schmilzt im Hochvakuum zwischen 35,5 und 36,5° unter Zersetzung; bei Zimmertemperatur zersetzt sie sich binnen 15 bis 20 Min. in CO_2 und HCN .

II. Eigenschaften

Dampfdrucke: Als temperaturkonstante Bäder wurden Tetrachlorkohlenstoff, Wasser und Eisessig bei

⁸ DRP. 666394.

⁹ O. Glemser u. T. Risler, Z. Naturforschg. 3b, 1 [1948].

t°	−22,8 ₈	0,0	8,3 ₅	13,0 ₀	17,5 ₀
$p_{\text{mm Hg}}^{\text{gef.}}$	6,8	30,8	50,3 ₅	65,4	83,8 ₅
$p_{\text{mm Hg}}^{\text{ber.}}$	6,8	30,8	50,3 ₆	65,4	83,5

Tab. 1. Dampfdruckwerte von $\text{CO}(\text{CN})_2$.

ihren Schmelztemperaturen benützt; die Temperaturen von 13,0 und 17,5° wurden mit einem Höppler-Ultrathermostaten konstant gehalten. Zur Temperaturbestimmung dienten Dampfdruckthermometer nach Stock¹¹ und geeichte Thermometer; die Ablesung des Meniskus erfolgte mit einem Kathetometer auf 0,1 mm genau. Die Dampfdruckwerte werden durch die Tensionsgleichung $\log p = -1960/T + 8,6679$ wiedergegeben. Daraus errechnete sich der Siedepunkt zu 65,68° bei 760 mm Hg; die mittlere molare Verdampfungswärme betrug 8969 cal. Die Troutonsche Konstante ergab sich zu 26,5.

Der Schmelzpunkt wurde nach Stock¹² im Hochvakuum bestimmt; Mittelwert aus 3 Bestimmungen: $-37,9 \pm 0,05^\circ$.

Molekulargewicht aus der Dampfdichte: 0,12423 g $\text{CO}(\text{CN})_2$ wurden in einem Glaskolben von 651,94 cm³ bei 16,0° (Höppler-Ultrathermostat) verdampft; im Kolben herrschte danach ein Druck von 43 mm Hg. Daraus ermitteltes Molekulargewicht 79,90, theoretischer Wert 80,02. Bei Zimmertemperatur liegt dampfförmiges $\text{CO}(\text{CN})_2$ monomolekular vor.

Flüssigkeitsdichte¹³: Als Pyknometer wurde eine 6 cm lange, durch einen piecingedichteten Schliff mit der Hochvakuumapparatur verbundene Präzisionskapillare benutzt. 1 cm der Kapillare hatte das Volumen 0,01199 cm³; das Volumen des Pyknometers bis zu einer Marke wurde durch Auswiegen mit Quecksilber zu 0,2786 cm³ bei 22,0° bestimmt. Die Umrechnung dieses Volumens auf die Versuchstemperaturen wurde nach $v_t = 0,2786 [1 - (22,0 - t)/40000]$ vorgenommen. Bei den Versuchstemperaturen 12,0 und 18,6° wurde mit einem Dewar-Gefäß, das mit Sichtstreifen versehen war, gearbeitet; ein Höppler-Ultrathermostat hielt das Bad konstant. Als weitere Versuchstemperatur wurde noch 0° (Eiswasser) gewählt. Die im Pyknometer befindliche Substanz wurde in einer Glaskirsche kondensiert und die Menge an $\text{CO}(\text{CN})_2$ durch Ein- und Auswaage des Glases bestimmt. Im Temperaturbereich von 0,0° bis 18,6° ist für die Dichten folgende Gleichung gültig (s. Tab. 2).

Molekularrefraktion: Reines $\text{CO}(\text{CN})_2$ kann wegen seines kleinen Brechungsindex nicht im Pulfrich-

¹⁰ Näheres über die Darstellung s. bei V. Häusser¹.

¹¹ A. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1119 [1921]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 29, 355 [1923].

¹² A. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 156 [1917].

¹³ E. Wiberg u. W. Mathing, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 690 [1937].

$d_t = 1,1541 (1 - 0,001211 \cdot t)$					
Temp. °C	Flüssigkeitsvolumen in cm ³	Gewicht in g	CO(CN) ₂ -Gas in g	Dichte gef.	Dichte ber.
- 0,0 ₅	0,27795	0,32081	0,00031	1,1542	1,1534
12,0 ₅	0,28189	0,32050	0,00062	1,1370	1,1374
18,6 ₅	0,28375	0,32024	0,00088	1,1286	1,1286

Tab. 2. Flüssigkeitsdichten von CO(CN)₂.

Refraktometer untersucht werden. Infolgedessen wurde der Brechungsindex einer Benzollösung, deren Dichte vorher ermittelt worden war, gemessen und daraus nach der Mischungsregel von Roth und Eisenlohr¹⁴ der des CO(CN)₂ berechnet¹⁵. Die strenge Additivität der Eigenschaften von Lösungsmittel und Gelöstem ist bezüglich der Brechungsindizes bis zu einer Konzentration von etwa 0,3 Mol Substanz in 1 Mol Lösungsmittel vorhanden, was Rumscheidt¹⁶ in einer ausführlichen Untersuchung von Terpenen in Benzol festgestellt hat.

Abb. 1. Zertrümmerungsapparat.

Bestimmung der Dichte des Gemisches: In eine Glaskirsche destilliert man CO(CN)₂, schmilzt ab, wägt die Kirsche und bringt sie danach in den in Abb. 1 gezeichneten Zertrümmerungsapparat. Durch das Gewicht des fallenden Glasstabes, der magnetisch hochgehoben werden kann, wird die Halsspitze der Kirsche, die einseitig angeritzt ist, ohne nennenswerte Splitterbildung glatt abgeschlagen. CO(CN)₂ destilliert nun in das mit flüssiger Luft gekühlte Pyknometer. Das Pyknometer wird mit Benzol aufgefüllt und die Flüssigkeitsdichte der Mischung, wie bereits beschrieben, bei 18,40° bestimmt. Zur Verwendung kam über Natrium getrocknetes Benzol (p. a. Merck cryst.), das zur weiteren Reinigung noch im Hochvakuum destilliert worden war. Nach der Dichtebestimmung destillierte man das tief gelbgrüne Benzol-CO(CN)₂-Gemisch in eine Glaskirsche mit Schliffansatz von bekanntem Gewicht, schmolz ab und wog. Die Dichte des Benzols bei 18,40° wurde nach Luginin¹⁷, der

¹⁴ W. A. Roth u. E. Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch, 1911.

¹⁵ Nach $\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{100}{dp} - \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{100 - p}{d_2 p} M = R$; d = Dichte des Gemisches; d_2 = Dichte des Benzols; p = Gew.-% CO(CN)₂; $100 - p$ = Gew.-% Benzol; M = Molekulargewicht des CO(CN)₂.

¹⁶ Unveröff. Mitt. von Prof. Dr. P. Lipp, Aachen.

¹⁷ Luginin, Ann. Chimie 11, 465 [1867].

¹⁸ Weegmann, Z. physik. Chem. 2, 237 [1888].

¹⁹ Hersteller Haardt u. Cie., Düsseldorf.

Brechungsindex des Benzols bei 18,40° nach Weegmann¹⁸ berechnet.

CO(CN) ₂ g	Benzol g	Gew.-% CO(CN) ₂	V _{fl.}	Gemisch _{gasf.} in g	Dichte
0,04857	0,24075	16,78 ₈	0,31859	0,00073	0,9058

Tab. 3. Dichte eines Benzol-CO(CN)₂-Gemisches; Temp. des Refraktometers 18,40°.

Brechungsindex des Gemisches: 1,4765.

Molekularrefraktion $R_{18,40}^D = 15,45$; berechnet 15,46.

Brechungsindex CO(CN)₂ $n_D^{18,40} = 1,3547$.

Dielektrizitätskonstante: Man bestimmte die Kapazität einer Benzollösung von CO(CN)₂ und von Benzol (p. a. Merck cryst., im Hochvakuum dest.). Zur Anwendung kam das Dielektrimeter¹⁹. In einer etwa 10 cm³ großen Ampulle mit Schliffansatz von bekanntem Gewicht wurde im Hochvakuum etwas Benzol bei -40° kondensiert. Dazu destillierte man — wie unter Molekularrefraktion beschrieben — eine bekannte Menge CO(CN)₂ hinzu, schmolz ab und erhielt aus der Auswaage die Menge Benzol in der Mischung. Der über Phosphorpentoxid getrocknete Kondensator wurde mit der Lösung gefüllt und bei 18,40° die Messung durchgeführt. Die Dielektrizitätskonstante der CO(CN)₂-Benzol-Mischung ergab sich zu $\epsilon_{18,40} = 2,39$; der Prozentgehalt an CO(CN)₂ betrug 4,5 Gew.-%. Die molare Polarisation berechnet sich danach zu 54,14²⁰ für CO(CN)₂ und daraus die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{18,40} = 10,68$. Nach der Formel von Debye beträgt dann das Dipolmoment $\mu = 1,35 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einheiten.

Verbrennungswärme²¹: Verbrennungswärmen von Substanzen, die unter 100° sieden, sind wegen Fehlzündungen und Verrufungen in der kalorimetrischen Bombe nur schwierig zu bestimmen. Durch einen kleinen Kunstgriff haben wir für CO(CN)₂ die erwähnten Fehlermöglichkeiten praktisch ausgeschaltet.

Zur Wasserbestimmung diente Benzoesäure p. a. als Eichsubstanz, die vorher 2 Stdn. bei 60° getrocknet worden war. Die Zündung erfolgte durch einen 3,5 mm starken Platindraht. Die bei der Verbrennung entstehende Salpetersäure aus dem Stickstoff der Sauerstoffbombe wurde nach Titration mit $\frac{1}{14} \cdot 9 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Kongorot als Indikator mit 0,2 cal in Rechnung gesetzt. Auf Vor- und Nachperiode entfielen je 6 Ablesungen in der Minute.

²⁰ Aus $P_2 = \frac{P - f_1 P_1}{f_2}$; P = Polarisation des Gemisches; P_1 = Polarisation des Benzols; P_2 = Polarisation von CO(CN)₂; f_1 = Molenbruch des Benzols; f_2 = Molenbruch des CO(CN)₂.

²¹ Die verwendete Vaseline und der Baumwollfaden, beide von bekannter Verbrennungswärme, sind uns freundlicherweise von Hrn. Prof. Dr. W. A. Roth, Freiburg i. Brg., zur Verfügung gestellt worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Verbrennung des Carbonylcyanids: Nach einem Vorschlag von W. A. Roth²² wurde die Substanz in einer zugeschmolzenen Glaskirsche verbrannt, die, wie Abb. 2 zeigt, für unsere Verhältnisse eine besondere Form erhielt. Am Bauch der Kirsche befanden sich zwei dünnwandige, warzenförmige Ausbuchtungen, die mit Vaseline bekannter Verbrennungswärme bestrichen wurden und durch einen Baumwollfaden mit dem Zünddraht verbunden waren. Die Kirsche hing am Platindraht im üblichen Quarzschälchen. In diese Glaskirsche bekannten Gewichts, die zunächst mit Schliffansatz versehen war, wurde bis zum Ansatz der beiden Warzen im Hochvakuum $\text{CO}(\text{CN})_2$ destilliert und unter Kühlung mit flüssiger Luft der Halsansatz möglichst kurz zugeschmolzen und zu einem kleinen Hals ausgezogen. Nach der Verbrennung war eine geringe Rußabscheidung in der Glaskirsche zu beobachten, die bei der Auswertung berücksichtigt wurde²². Nach dem Öffnen der Bombe wurde geprüft, ob kein HCN-Geruch festzustellen war.

Abb. 2. Glaskirsche zur Bestimmung der Verbrennungswärme.

Folgende Daten wurden benutzt:

Verbrennungswärme von Benzoesäure . . . 6324,5 cal
Verbrennungswärme von Vaseline 11048 cal
Verbrennungswärme des Baumwollfadens 389 cal.

Einwaage g	Ruß g	Vaseline in cal	Faden in cal	Zündung cal	Salpetersäure cal	Verbr.- Wärme cal/g
0,4184	0,0031	314,86	22,17	12,94	9,3	4146,6
0,3542	0,0019	361,27	19,45	9,54	9,1	4162,6

Tab. 4. Bestimmung der Verbrennungswärme.

Die Verbrennungswärme von $\text{CO}(\text{CN})_2$ bei konstantem Volumen ist $4154,6 \text{ cal/g} \pm 8,0 \text{ cal}$. Daraus berechnete molare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: $331,97 \pm 0,64 \text{ Kcal}$. Die Bildungswärme ist $-47,5 \text{ Kcal}$ nach

Löslichkeit von $\text{CO}(\text{CN})_2$ in COCl_2 : In ein Wäagegefäß nach Stock¹² wurde eine bestimmte Menge $\text{CO}(\text{CN})_2$ im Hochvakuum gebracht und gewogen. Dann wurde im Hochvakuum (bis zur Konstanz der Dampfdrucke) gereinigtes Phosgen in kleinen Anteilen hinzudestilliert und nach jeder Einwaage von

²² W. A. Roth, Thermochemie, Berlin 1932.

²³ J. Chipman, Ind. Engng. Chem. **24**, 1013 [1932].

COCl_2 der Dampfdruck der Mischung bei 0,0 und $-22,8^\circ$ bestimmt. Die in Tab. 5 angegebenen Dampfdrucke sind Mittelwerte aus drei Ablesungen.

A. Temperatur: $0,0^\circ$							
$\text{CO}(\text{CN})_2$ Mol.-%	76,25	50,71	50,39	35,56	26,67	13,31	0,0
$p_{\text{mm Hg}}$	153,5 ₅	316,3 ₅	303,2 ₀	393,4 ₀	443,6 ₀	501,4 ₀	556,8 ₀
B. Temperatur: $-22,8^\circ$							
$\text{CO}(\text{CN})_2$ Mol.-%	76,25	50,71	50,39	35,56	26,67	13,31	0,0
$p_{\text{mm Hg}}$	78,9 ₅	131,1 ₅	131,1 ₀	151,1 ₀	162,0 ₀	178,1 ₀	196,4 ₀

Tab. 5. Löslichkeit von $\text{CO}(\text{CN})_2$ in COCl_2 .

Löslichkeit von $\text{CO}(\text{CN})_2$ in COSe : Nach derselben Methodik, wie eben beschrieben, wurde die Löslichkeit von $\text{CO}(\text{CN})_2$ in COSe bestimmt. In Tab. 6 sind die Mol-Proz. $\text{CO}(\text{CN})_2$ und die dazugehörigen Dampfdrucke bei $-31,3^\circ$ eingetragen; auch hier sind die angegebenen Dampfdrucke Mittelwerte aus 3 Ablesungen.

Temperatur: $-31,3^\circ$						
$\text{CO}(\text{CN})_2$ Mol.-%	96,68	74,71	57,46	42,95	36,03	0,0
$p_{\text{mm Hg}}$	23,5 ₅	181,5 ₅	342,1 ₀	431,4 ₀	450,2 ₅	498,1

Tab. 6. Löslichkeit von $\text{CO}(\text{CN})_2$ in COSe .

Einwirkung von Licht auf $\text{CO}(\text{CN})_2$: Ungefiltertes Quecksilberdampflicht sowie monochromatische Strahlung (Wellenlänge 5700 Å) haben auf Carbonylcyaniddampf und flüssiges Carbonylcyanid keinerlei Einfluß. Im Quecksilberdampflicht erscheint das flüssige Carbonylcyanid tief gelbgrün gefärbt, während bei gewöhnlichem Licht eine ganz schwache Gelbfärbung nur bei größeren Mengen in der Durchsicht zu erkennen ist.

Das der Bestrahlung ausgesetzte Carbonylcyanid befand sich in durchsichtigen Quarzgefäßen, die an die Hochvakuumapparatur angeschlossen werden konnten. Der Eintritt einer möglichen Reaktion wurde durch Dampfdruckmessungen verfolgt. In beiden Fällen, bei Bestrahlung mit ungefiltertem Quecksilberdampflicht, wie bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 5700 Å, blieb der Dampfdruck des Carbonylcyanids unverändert.

Verhalten gegen poröse Stoffe: An wasserfreien porösen Stoffen, z. B. wasserfreier Aktivkohle, wird $\text{CO}(\text{CN})_2$ nicht zersetzt, auch nicht in Gegenwart von trockener Luft, wie Tensionsmessungen zeigten. Es wird beim Erwärmen auf 100° unverändert von der Kohle wieder abgegeben. An feuchter Aktivkohle da-

gegen ist vollständige Hydrolyse in HCN und CO₂ zu beobachten.

Vergleicht man Carbonylcyanid mit den Carbonylhalogeniden und -chalkogeniden, dann kann ausgesagt werden: Gemeinsam ist die leichte Hydrolysierbarkeit; bei Carbonylcyanid ist diese Eigenschaft so stark ausgeprägt, daß es mit Wasser explosionsartig reagiert. Carbonylcyanid unterscheidet sich aber von diesen Verbindungen durch seine stark negative Bildungswärme (vgl. Tab. 6), von den Carbonylhalogeniden, auch Carbonylselenid, durch seine Beständigkeit gegenüber Licht. Bemerkenswert ist seine Nichtspaltbarkeit in Kohlenoxyd und Dicyan unter den beschriebenen Bedingungen.

Im dampfförmigen Zustand ist CO(CN)₂ monomolekular, im flüssigen Zustand sind Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände vorhanden.

	Schmelzp.	Sdp.	Verdampfungs- entropie L_s/T_s	Bildungs- enthalpie Kcal/Mol
COF ₂	-114,0	-83,1	20,3	—
COCl ₂	-126	8	21,3	-53,5
COBr ₂	-93	63-64	21,5	-1,0
COS	-138,85	-59,2	22,6	-35
COS ₂	-124,4	-21,7	21,0	—
CO(CN) ₂	-37,95	65,2	26,5	47,5

Tab. 7. Vergleich von CO(CN)₂ mit Carbonylhalogeniden und -chalkogeniden.

Hrn. Prof. Dr. A. Benrath, dem ehemaligen Direktor des Instituts, sind wir für wohlwollende Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Über Chalkone II*

Die bakteriostatische Wirkung natürlicher und synthetischer Chalkone

Von ERNST SCHRAUFSTÄTTER** und SIGISMUND DEUTSCH

(Z. Naturforschg. 3b, 163—171 [1948]; eingegangen am 1. März 1948)

Ausgehend von dem Befunde, daß Butein (2'4'3,4-Tetraoxy-chalkon) eine deutliche bakteriostatische Wirksamkeit bei *Staph. aureus* erkennen ließ, wurde eine größere Anzahl synthetischer Chalkone untersucht. Mehrere dieser Verbindungen hemmten das Wachstum von *Staph. aureus* in erheblicher Verdünnung, während *Salmonella paratyphi* nur in geringem Maße beeinflusst wurde. Durch Serumzusatz wurde die Wirkung der untersuchten Verbindungen weitgehend abgeschwächt.

Von natürlichen und synthetischen Derivaten des Chalkons, Flavanons, Flavons und Flavonols wurden bisher lediglich von Mahal¹ einige wenige Flavone, darunter das Chrysin, bei Typhus- und Colibakterien untersucht. Diese Verbindungen beeinflussten jedoch die Entwicklung der genannten Bakterien nicht.^{1a}

Die antibiotischen Eigenschaften verschiedener ungesättigter Ketone und Lactone sind bereits bekannt.

Die von Kuhn und Mitarbb.² synthetisierte Parasorbinsäure (in der Natur in Vogelbeeren vorkommend) hemmte in der Verdünnung 1:2000 das Wachstum von *Staph. aureus* und von Hefe. Durch Hydrierung der Doppelbindung geht die Wirkung vollkommen verloren. Die aus dem Kulturfiltrat verschiedener Penicillium-Arten isolierte Penicillinsäure zeigte noch in einer Verdünnung von 1:50000 bei *Staph. aureus* und *E. coli* einen bakteriostatischen Effekt³. Völlig inaktiv erwies sich dagegen die Dihydropenicillinsäure. Das ebenfalls von mehreren Penicillien gebildete Patulin unterdrückt in einer Verdünnung 1:64000 das Wachstum von *Staph. aureus* noch völlig.

* I. Mitt.: E. Schraufstätter u. S. Deutsch, Chem. Ber., im Druck.

** Erlangen, Schuhstraße 19.

¹ H. S. Mahal, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B, 5, 186 [1937], ref. in Chem. Zbl. 1938 I, 1397.

^{1a} Nach Fertigstellung dieser Arbeit wurden uns Publikationen von J. Naghski, M. J. Copley u. J. F. Couch, Science [New York] 105, 125 [1947], und A. A. Andersen u. J. A. Berry, Science [New York] 106, 644 [1947], bekannt, in denen über die bakteriostatische Wirkung des Flavonolderivats Quercetin berichtet wird. Auch ist inzwischen eine

Arbeit von D. H. Marrian, P. B. Russell u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1947, 1419, über Aminochalkone erschienen. Die bakteriostatischen Wirkungen dieser Aminoderivate des Chalkons waren jedoch nur sehr geringfügig. Ferner untersuchten kürzlich F. Blank u. R. Suter, Experientia 4, 72 [1948], Anthocyane und Flavonole auf ihr Verhalten gegenüber verschiedenen Mikroorganismen.

² R. Kuhn, D. Jerchel, F. Moewus u. E. F. Möller, Naturwiss. 31, 468 [1943].

³ H. Raistrick, A. E. Oxford u. G. Smith, Chem. and Ind. 61, 22 [1942].