

einen $\sigma_{p-N(CH_3)_3}$ -Wert von $+0,657^5$). Der stärker acidifizierende Einfluss des Trimethylammonium-Substituenten in *m*-Stellung, verglichen mit jenem in *p*-Stellung, steht mit den Messungen anderer Autoren in Übereinstimmung¹⁷⁾.

Der CIBA-AKTIENGESELLSCHAFT in Basel und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2287) danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

The absorption spectra of *m*-dimethylaminophenyl-azo-azulene in weakly acid solutions have been recorded and the possible structures of its first conjugate acid discussed. In contrast to its *p*-isomer, the compound is protonated mostly on the amino nitrogen, although a measurable amount of the azonium cation is also present. Chemical shifts of the amino methyl protons have been used to demonstrate the difference in protonation of the *p*- and *m*-isomers. The proton resonance results are in qualitative agreement with the conclusions drawn from the absorption spectra in the visible region.

m-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulene chloride has also been prepared and its spectroscopic and basic properties investigated. The σ -value, $0,75 \pm 0,03$, for the trimethylammonium substituent has been derived.

Laboratorium für Organische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

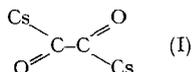
¹⁷⁾ J. D. ROBERTS, R. A. CLEMENT & J. J. DRYSDALE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2181 (1951).

124. Zur Kenntnis der sogenannten «Alkalicarboyle» I Die Kristallstruktur des Kalium-acetylendiolats, $KOC\equiv COK$

von E. Weiss und W. Büchner

(25. III. 63)

Geschmolzenes Kalium reagiert, wie schon sehr lange bekannt ist, mit Kohlenmonoxid unter Bildung einer dunkelgefärbten, pyrophoren Masse der Bruttozusammensetzung KCO^1), die mit Wasser sehr lebhaft reagiert. Bei vorsichtiger Hydrolyse erhält man geringe Mengen von Hexahydroxybenzol, was dazu führte, die Ausgangsverbindung als Kaliumsalz des Hexahydroxybenzols²⁾, $K_6O_6C_6$, aufzufassen. Dagegen konnte bei der in entsprechender Weise dargestellten Cäsiumverbindung nach saurer Hydrolyse Glyoxal nachgewiesen werden³⁾. Dieses soll aus dimetalliertem Glyoxal (I) oder dem Cäsiumsalz des hypothetischen Acetylendiols (II) entstanden sein.



¹⁾ J. LIEBIG, Ann. Chem. Pharm. **11**, 182 (1834); B. BRODIE, *ibid.* **113**, 358 (1860).

²⁾ R. NIETZKI & TH. BENCKISER, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1834 (1885).

³⁾ L. HACKSPILL & L. A. VAN ALTENA, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **206**, 1818 (1938).

Alkalimetallverbindungen der Bruttoformel MCO (M = Li, Na, K, Rb) sind auch durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit den in flüssigem Ammoniak gelösten Metallen erhältlich. Die auf diese Weise dargestellte Kaliumverbindung ist hellgelb und reagiert mit Wasser zu Glykolsäure⁴⁾.

Da das bisherige experimentelle Material nicht ausreicht, eine eindeutige Aussage über die Struktur der sogenannten «Alkalicarbonate» zu machen, wurde eine erneute Untersuchung dieser Verbindungsklasse begonnen. Es soll zunächst über röntgenographische Untersuchungen an der gelben Kaliumverbindung berichtet werden. Auf Grund ihrer Unlöslichkeit konnten keine Einkristalle erhalten werden. Es war daher erforderlich, eine Strukturbestimmung allein an Hand von Pulverdiagrammen zu versuchen.

Darstellung der Präparate. In eine Lösung von frisch destilliertem Kalium in flüssigem Ammoniak wurde Kohlenmonoxid bis zur Entfärbung eingeleitet⁴⁾. Dabei fiel ein zunächst farbloser, schleimiger Niederschlag aus, der beim Abdampfen des Ammoniaks und Trocknen im Vakuum in eine hellgelbe, ziemlich harte Masse überging. Diese ist ausserordentlich luftempfindlich und kann bei plötzlichem Luftzutritt explosionsartig zerfallen.

Die Proben wurden unter peinlichem Luftausschluss zerkleinert, gesiebt (Maschenweite 10^{-2} cm) und in Präparatehalter eingefüllt, deren Fenster durch Kunststoff-Folien⁵⁾ verschlossen wurden. Bei sorgfältigem Probenabschluss waren die Präparate an der Luft genügend lange haltbar, um die Ausführung der RÖNTGEN-Messungen zu erlauben. Besondere Untersuchungen zur Stabilität der Präparate ergaben, dass die Intensitäten der Reflexionen der frischen Präparate beim Lagern um etwa 1,5% pro Stunde abnahmen. Entsprechende Korrekturen wurden bei den Intensitätsmessungen angebracht.

RÖNTGEN-Messungen. Die Pulverdiagramme wurden unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) mit einem Zählrohrgoniometer⁶⁾ aufgenommen. Als

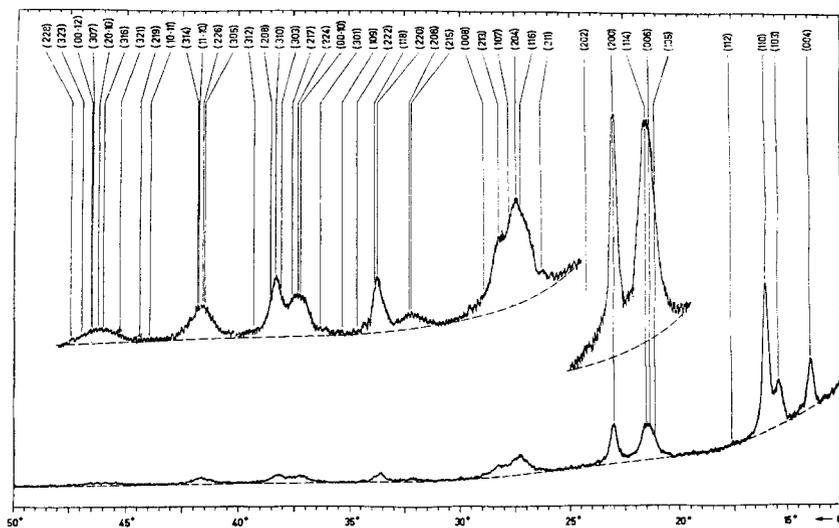


Fig. 1. Zählrohrdiagramme des $\text{K}_2\text{O}_2\text{C}_2$ (Übersichtsaufnahmen)

⁴⁾ A. JOANNIS, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 874 (1914).

⁵⁾ «Scotch Brand Tape», MINNESOTA MINING & MFG. CO. Die Klebschicht der 0,05 mm dicken Folien wurde an allen Stellen entfernt, die mit dem Präparat in Berührung kamen.

⁶⁾ SIEMENS-Kristalloflex 4, SIEMENS-Goniometer mit Szintillationszähler und Kompensograph.

Tabelle 1. Vergleich von berechneten und gemessenen Netzebenenabständen und Intensitäten für $KOC \equiv COK$

(hkl)	d (Å)		$^{\circ}F$ (hkl) ber.	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	SAGER <i>et al.</i> ⁸⁾	
	ber.	beob.				d (Å) _{beob.}	$I_{\text{beob.}}$
002	6,386	6,36 ⁷⁾	– 6,7	1,21			
101	3,753	3,74 ⁷⁾	4,4	0,65			
004	3,187	3,187	– 70,8	28,89			
103	2,884	2,884	– 38,8	27,10			
110	2,777	2,780	98,1	78,93			
112	2,546	~2,57 ⁷⁾	– 7,1	0,67			
105	2,139		– 10,6	0,92			
006	2,125	~2,125	44,4	3,94	30,40	29	
114	2,093	~2,100	– 57,7	25,54			2,11 (br) m.
200	1,964	1,963	79,3	20,00		20,0	1,96 st.
202	1,877	~1,884	– 6,6	0,24		~ 0,4	
211	1,740	~1,740	8,0	0,56		~ 0,6	
116	1,687		37,9	5,69			
204	1,672	~1,674	– 49,5	9,40			1,68 (br) schw.
107	1,652		32,9	3,99	25,85	24	
213	1,623	1,621	– 29,9	6,24			1,62 s. schw.
008	1,594		25,4	0,53			
215	1,446		– 8,4	0,33			
206	1,442	1,441	– 33,6	2,63	2,96	2,4	1,45 s. schw.
220	1,389	1,389	60,6	3,71	4,76	4,6	1,39 schw.
118	1,382		23,0	1,05			
222	1,357		– 5,4	0,06			
109	1,333		5,1	0,04			
301	1,302		8,0	0,10			
00·10	1,275	1,272	– 53,0	1,05			1,28 schw.
224	1,273		– 40,2	2,39			
217	1,264	~1,262	28,7	2,38	11,48	13	
303	1,251		– 26,2	0,96			
310	1,242	1,244	55,1	4,11			1,24 schw.
208	1,237		21,1	0,59			
312	1,219		– 4,9	0,06			
305	1,165		– 7,3	0,06			
226	1,162	~1,160	28,1	0,85	6,43	6,5	1,16 schw.
11·10	1,159		– 49,2	2,58			
314	1,157		– 37,2	2,94			
10·11	1,112		– 15,6	0,23			
219	1,103		4,0	0,03			
321	1,085		7,6	0,10			
316	1,072		26,4	1,17			
20·10	1,069		– 46,4	1,80			
307	1,063	~1,067	26,4	0,58	4,91	~ 4,2	
00·12	1,062		– 11,5	0,03			
323	1,055		– 24,3	0,96			
228	1,047		18,6	0,27			

⁷⁾ Werte aus GUINIER-Aufnahmen.

⁸⁾ W. F. SAGER, A. FATIADI, P. C. PARS, D. G. WHITE & T. P. PERROS, J. inorg. nucl. Chemistry, im Druck. Wir danken Herrn Prof. PERROS für die Mitteilung der Ergebnisse.

Eichsubstanz diente Silicium. Die Interferenzlinien wiesen allgemein eine sehr breite Struktur auf und waren bei höheren Reflexionswinkeln nicht mehr aufzulösen (Fig. 1). Ihre dadurch erheblich erschwerte Indizierung konnte erst bei Übereinstimmung des Intensitätsverlaufs mit den durch das Strukturmodell geforderten Intensitäten als gesichert angesehen werden. Es war daher erforderlich, eine Reihe von Indizierungen bzw. Strukturvorschlägen daraufhin zu prüfen. Eine Indizierung, die diesen Anforderungen entspricht, ergab sich im tetragonalen System mit folgenden Gitterkonstanten:

$$a = 3,927 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad c = 12,75 \pm 0,05 \text{ \AA};$$

$$\text{Achsenverhältnis } c/a = 3,247; \quad \text{Zellinhalt: } 196,6 \text{ \AA}^3.$$

Es wurden lediglich Reflexionen mit $h + k + l = 2n$ beobachtet, was auf ein raumzentriertes Gitter schliessen lässt. Wie Tabelle 1 zeigt, stimmen die mit diesen Gitterkonstanten berechneten Netzebenenabstände gut mit den beobachteten Werten überein.

Für die weiteren Betrachtungen erwies sich ein Vergleich mit dem ebenfalls im tetragonalen System kristallisierenden α -Kaliumhyperoxid, KO_2 ⁹⁾, als sehr nützlich. Dessen Elementarzelle weist bei gleichfalls raumzentrierter Aufstellung (Raumgruppe $I 4/mmm-D_{4h}^{17}$) eine nahezu gleich grosse Gitterkonstante entlang der a -Achse (4,033 Å) und eine etwa halb so grosse c -Konstante (6,699 Å) auf^{9c)}. Aus Symmetrie- und Raumgründen lässt sich für das «Kaliumcarbonyl» ein ähnliches Strukturmodell ableiten, wenn man KOCCOK-Struktureinheiten auf Gittergeraden entlang der c -Achse annimmt, wodurch der verdoppelte c -Abstand erklärt wird. Demnach sollte die Besetzung der Elementarzelle $Z = 2$ betragen, was einer röntgenographischen Dichte $\rho = 2,27 \text{ g cm}^{-3}$ entspricht. Dieser Wert ist erwartungsgemäss etwas grösser als die Dichte des KO_2 ($\rho = 2,14$)^{9b)}.

Bestimmung der Atomlagen. Unter Annahme der obigen Struktur sind die Atome in der Raumgruppe $I 4/mmm$ in folgenden Lagen¹⁰⁾ unterzubringen (vgl. Fig. 2):

$$4 \text{ K}^+ \text{ in } (e) \quad 0, 0, z_{\text{K}^+}; \quad 0, 0, \bar{z}_{\text{K}^+}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_{\text{K}^+}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z_{\text{K}^+};$$

$$4 \text{ O}^- \text{ in } (e) \quad 0, 0, z_{\text{O}^-}; \quad 0, 0, \bar{z}_{\text{O}^-}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_{\text{O}^-}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z_{\text{O}^-};$$

$$4 \text{ C} \text{ in } (e) \quad 0, 0, z_{\text{C}}; \quad 0, 0, \bar{z}_{\text{C}}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_{\text{C}}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z_{\text{C}}.$$

Der Strukturfaktor vereinfacht sich zu

$$^{\circ}F(hkl) = 4(f_{\text{K}^+} \cos 2\pi lz_{\text{K}^+} + f_{\text{O}^-} \cos 2\pi lz_{\text{O}^-} + f_{\text{C}} \cos 2\pi lz_{\text{C}})^{11}).$$

Bereits eine erste Intensitätsberechnung bestätigte die grundsätzliche Richtigkeit dieses Strukturvorschlages. Dabei wurden die Parameter aus einer Betrachtung der Raumbeanspruchung der einzelnen Atome bzw. Ionen versuchsweise zu $z_{\text{K}^+} = 0,133$, $z_{\text{O}^-} = 0,343$, $z_{\text{C}} = 0,453$ angesetzt.

⁹⁾ a) W. KASSATOTSCHKIN & W. KOTOW, J. chem. Physics 4, 458 (1936); b) A. HELMS & W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 247, 97 (1939); c) S. C. ABRAHAMS & J. KALNAJS, Acta crystallogr. 8, 503 (1955).

¹⁰⁾ Intern. Tables for X-Ray Crystallography, Birmingham 1952.

¹¹⁾ Die Atomform-Faktoren wurden folgenden Angaben entnommen:

f_{K^+} : J. BERGHUIS, J. IBERTHA, M. HAANAPPEL & M. POTTERS, Acta crystallogr. 8, 478 (1955);
 f_{O} und f_{C} : I. A. HOERNI & J. A. IBERS, *ibid.* 7, 744 (1954).

Bei den weiteren Rechnungen wurde ferner ein durchschnittlicher isotroper Temperaturfaktor \bar{B} eingeführt und die Intensitäten nach der Formel

$$I = kp \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2\Theta \cos\Theta} \exp[-2\bar{B} (\sin^2\Theta/\lambda^2)] |^{\circ}F|^2$$

berechnet (k = Masstabfaktor, p = Flächenhäufigkeitsfaktor). \bar{B} ergab sich aus einer Betrachtung des Intensitätsabfalls bei grösseren Winkeln zu $2,3 \pm 0,5 \text{ \AA}^2$. Die berechneten und beobachteten Intensitäten wurden so normiert, dass die Intensität der Reflexion (200) $I_{(200)} = 20$ betrug.

Zur Verfeinerung der Atom-Koordinaten wurden 10 Stufen gerechnet, wobei das Parametertripler z_{K^+} , z_{O^-} , z_C , innerhalb der Grenzen 0,130–0,143; 0,343–0,358; 0,449–0,453 variiert wurde. Die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten ergab sich mit den in Tab. 2 angegebenen Werten; die Fehler sind geschätzt.

Tabelle 2. Atom-Koordinaten

K ⁺	z	$0,143 \pm 0,002$	Å	$1,823 \pm 0,033$
O ⁻		$0,352 \pm 0,002$		$4,488 \pm 0,043$
C		$0,452 \pm 0,003$		$5,763 \pm 0,061$

Eine grössere Genauigkeit liess sich wegen der mässigen Qualität der Pulverdiagramme nicht erreichen. Tab. 1 und Fig. 1 zeigen, dass mit diesen Werten der Verlauf der Intensitäten richtig wiedergegeben wird. Grössere Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ergeben sich lediglich bei kleinen Reflexionswinkeln ($\theta < 20^\circ$), da sich hier Absorption und Eigenstreuung des zum Probenabschluss verwendeten Films störend bemerkbar machen und zu einer syste-

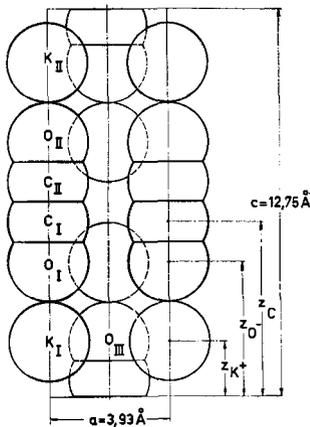


Fig. 2. Elementarzelle des $K_2O_2C_2$

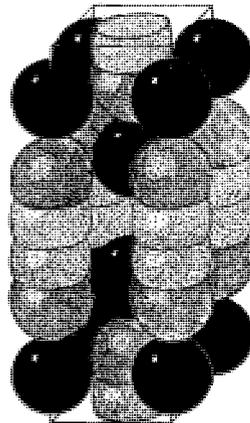


Fig. 3. Kalottenmodell des $K_2O_2C_2$

matischen Schwächung der Intensitäten führen. Die mit schwachen Intensitäten zu erwartenden Reflexionen (002) und (101) sind auf den Zählrohrdiagrammen infolge des starken Streuuntergrundes nicht mehr erkennbar. Sie liessen sich jedoch auf GUINIER-Aufnahmen¹²⁾ feststellen, da hier die Untergrundschwärzung geringer ist.

¹²⁾ Die Aufnahmen wurden mit einer GUINIER-DE WOLFF-Kamera (ENRAF-NONIUS, Delft) angefertigt.

Beschreibung der Struktur. Die sich aus den vorhergehenden Betrachtungen ergebende Struktur ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Man erkennt, dass die linearen KOCCOK-Struktureinheiten so gegeneinander versetzt sind, dass jedes O-Ion von fünf K-Ionen und jedes K-Ion von fünf O-Ionen umgeben ist. Die Koordination entspricht der eines verzerrten Oktaeders, wobei die sechste Koordinationsstelle durch C bzw. K^+ besetzt wird. Im einzelnen ergeben sich die in Tab. 3 aufgeführten Ionen- bzw. Atomabstände, die gut mit den Werten ähnlicher Verbindungen übereinstimmen. Zum Vergleich sind in Tab. 3 die entsprechenden Ionenabstände für K_2O , K_2O_2 und KO_2 angegeben. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass in diesen Verbindungen eine verschiedene Koordination der Ionen vorliegt.

Tabelle 3. *Kürzeste Ionen- und Atom-Abstände (Å)*

	$K_2O_2C_2$	$K_2O^{13)}$	$K_2O_2^{14)}$	$KO_2^{9c)}$
K_I-O_I	$2,66_5 \pm 0,08$	2,79	2,66 bis	2,71
K_I-O_{III}	$2,77_8 \pm 0,03$		2,74	(2,92)
K_I-K_{II}	$3,64_6 \pm 0,07$	3,22	3,50; 3,36	
C_I-O_I	$1,27_5 \pm 0,10$			
C_I-C_{II}	$1,21_4 \pm 0,10$			

Zur Struktur des schwarzen «Kaliumcarbonyls». Wie bereits erwähnt, erhält man bei Umsetzung von Kohlenmonoxid mit geschmolzenem Kalium über eine Reihe von Zwischenstufen ein dunkelgraues Endprodukt. Diese Reaktion wurde vor kurzem von SAGER *et al.*⁸⁾ erneut untersucht, die dabei ein schwarzes Zwischenprodukt der empirischen Formel $(KCO)_x$ durch sein Debyeogramm charakterisierten. Ein Vergleich mit unseren Werten (Tab. 1) zeigt, dass dieses *mit dem gelben KOC≡COK kristallographisch identisch* ist. Es liegt daher nahe, die dunkle Farbe des Präparats auf Verunreinigungen oder Gitterdefekte zurückzuführen, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Schliesslich bleibt noch die Frage nach der Struktur der übrigen «Alkalimetallcarbonyle» und der «Erdalkalimetallcarbonyle»¹⁵⁾. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, inwieweit die Vermutung zutrifft, dass auch diese Substanzen nach dem Strukturprinzip des $K_2O_2C_2$ aufgebaut sind.

Wir danken Herrn R. CAVIEZEL für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten und Fräulein E. RITTERSHAUS für die Aufnahme von RÖNTGEN-Diagrammen.

SUMMARY

The structure of the yellow «potassium carbonyl», obtained from CO and K in liquid ammonia, has been shown to be potassium acetylenediolate, $KOC\equiv COK$. From X-ray powder-diagrams a tetragonal cell containing two $KOC\equiv COK$ units with $a = 3.93$, Å, $c = 12.75$ Å (space group $I 4/mmm$) has been derived. The $KOC\equiv$

¹³⁾ E. ZINTL, A. HARDER & B. DAUTH, Z. Elektrochem. 40, 588 (1934).

¹⁴⁾ H. FÖPPL, Z. anorg. allg. Chem. 297, 12 (1957).

¹⁵⁾ T. G. PEARSON, Nature 131, 166 (1933).

COK units are arranged parallel to the *c*-axis with the following internuclear distances:

K–O: 2.67 and 2.78 Å; K–K: 3.65 Å; C–O: 1.28 Å; C–C: 1.21 Å.

Each K⁺ is surrounded by five O⁻ and one K⁺, forming a distorted octahedron; similarly each O⁻ is surrounded by five K⁺ and one C-atom.

A black product of composition (KCO)_x, obtained by the reaction of CO with molten potassium, has been shown to be crystallographically identical with the above compound.

Cyanamid European Research Institute Coligny/Genf

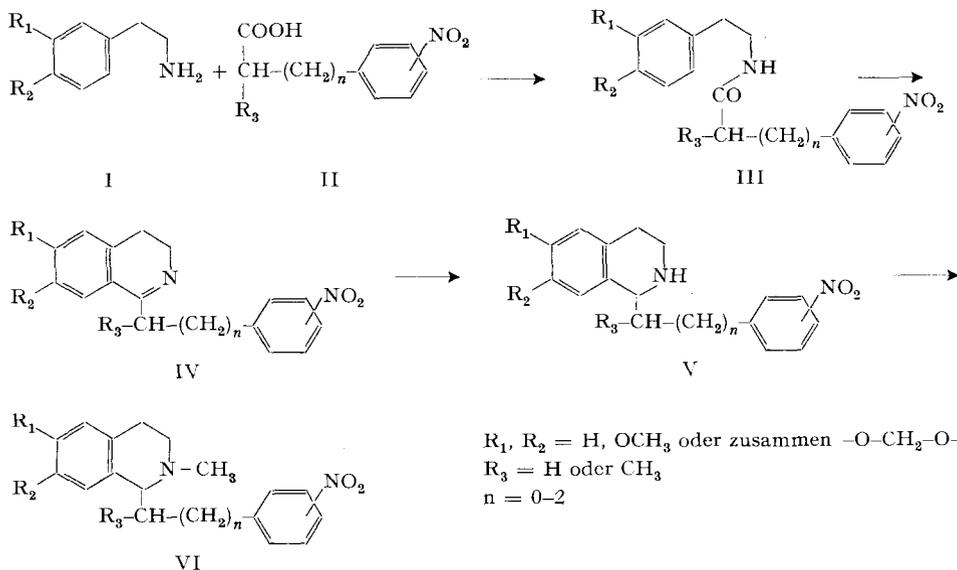
125. Synthesen in der Isochinolinreihe

Substituierte 1-[*ω*-(Nitrophenyl)alkyl]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline

von M. Walter, H. Besendorf und O. Schnider

(30. III. 63)

In einer früheren Arbeit über Octahydroisochinoline¹⁾ wurde gezeigt, dass vor allem die Nitroderivate der 1-Phenylalkyl-2-methyl-octahydro-isochinoline starke analgetische und zum Teil auch spasmolytische Wirkungen entfalten. Darum sind nun auch in der Tetrahydro-isochinolin-Reihe einige nitrosubstituierte²⁾ Vertreter



¹⁾ M. WALTER, H. BESENDORF & O. SCHNIDER, *Helv.* 44, 1546 (1961).

²⁾ Wir beschränkten uns auf *o*- und *p*-Nitro-Verbindungen, da in der Octahydroisochinolin-Reihe die Verbindung mit *m*-ständiger Nitro-Gruppe am wenigsten analgetisch wirksam war.