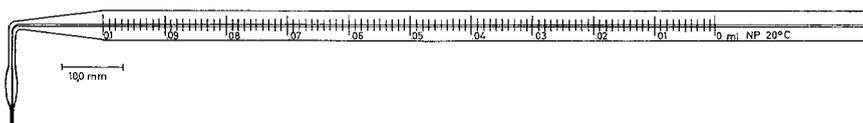


Startpunktes (3 mm \varnothing). In andern Fällen erscheint es vorteilhaft, die Substanzlösung in Form eines schmalen Striches auf das Papier oder die Trägerschicht zu bringen. Das Auftragen solch «relativ» grosser Mengen an Substanzlösung – 20 bis 100 und mehr Mikroliter – bietet mit den oben genannten Pipetten erhebliche Schwierigkeiten, weil die Flüssigkeit zu schnell ausfliesst, woraus sich zu grosse Startflecke oder zu breite Startlinien ergeben. Mit den angeführten Spritzen kommt ein Überdimensionieren der Startflecke weniger in Betracht, doch ist es sehr umständlich und langwierig, schöne und gleichmässige Startstriche zu erhalten.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, verwenden wir eine in unserem Laboratorium entwickelte Mikrokapillarpipette (vgl. Fig.), die sehr einfach zu handhaben ist. Sie besteht aus einer dem Füllvolumen (100 μ l) entsprechenden geeichten



Kapillare (Normalpräzision), deren Ende auf der einen Seite in eine feinste haarkapillare Verengung übergeht. Damit ein bequemes Auftragen gestattet ist, ist die Spitze der Pipette um 90° abgebogen, so dass sie zum Arbeiten wie ein Schreibstift gehalten werden kann. Zum Aufbringen der Substanzlösung in Strichform lässt sie sich gut an einer Leitschiene entlang über den Trägerstoff führen. Die Spitze der Pipette ist plangeschliffen, damit die Flüssigkeit immer gleichmässig ausfliesst und keine Beschädigung des Trägers zu befürchten ist.

Laboratorium der Brauerei A. HÜRLIMANN AG., Zürich

231. Die Kristallstruktur des Kaliummethylats

von E. Weiss

(23. VII. 63)

Von den einfachen Alkalimetall-alkoholaten wurde bisher lediglich die Struktur des Lithiummethylats eingehender untersucht¹⁾. DEBYE-SCHERRER-Diagramme des Kaliummethylats wurden bereits früher mitgeteilt^{1a) 2)}, doch konnte seine Struktur bisher noch nicht abgeleitet werden. Nach vorhergehenden Strukturuntersuchungen an Alkalimetall-acetylendiolaten, $M_2O_2C_2^3$ ($M = K, Rb, Cs$), war auch für die Methanolate dieser Metalle eine ähnliche Struktur zu vermuten. Dabei sollten in einem tetragonalen Gitter lineare, parallele CH_3OK -Einheiten mit ähnlichen Nachbarschaftsverhältnissen wie im Falle der Acetylendiolate vorliegen. Diese Annahme konnte nun bei einer erneuten Untersuchung des Kaliummethylats bestätigt werden.

1) a) P. J. WHEATLEY, J. chem. Soc. 1967, 4270; b) H. DUNKEN & J. KRAUSSE, Z. f. Chem. 1, 27 (1961).

2) O. SCHMITZ-DUMONT, D. MERTEN & D. EIDING, Z. anorg. allg. Chem. 319, 366 (1963).

3) a) E. WEISS & W. BÜCHNER, Helv. 46, 1121 (1963); b) *idem*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Darstellung der Präparate. Kaliummethylat wurde durch Lösen von Kalium in vollständig wasserfreiem Methanol und Abpumpen des überschüssigen Methanols bei $150^{\circ}/10^{-2}$ Torr dargestellt. Das Präparat ist besonders im fein gepulverten Zustand ausserordentlich hygroskopisch. Unter Anwendung der bereits früher³⁾ beschriebenen Aufnahmetechnik konnten jedoch Zählrohr-Diagramme erhalten werden, welche praktisch frei von Fremmlinien waren.

RÖNTGEN-Messungen. Die mit Cu-K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) angefertigten Diagramme liessen sich tetragonal indizieren mit den Gitterkonstanten $a = 3,94_{\text{g}} \pm 0,005 \text{ \AA}$; $c = 8,76_{\text{g}} \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c/a = 2,220$; Zellinhalt $136,7 \text{ \AA}^3$. Reflexionen $hk0$ nur für $h + k = 2n$ vorhanden. Mit zwei Struktureinheiten pro Elementarzelle ergibt sich eine Dichte von $1,70_{\text{g}} \pm 0,006 \text{ g cm}^{-3}$ (experim. Dichte $1,2-1,5^{1a}$), bestimmt nach Schwebemethode).

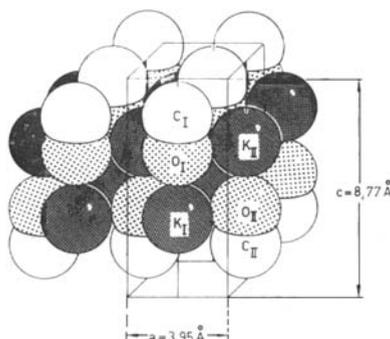
Ermittlung der Atomlagen. In der Raumgruppe $P 4/nmm-D_{2h}^{74}$ (Nr. 129)⁴⁾ können die Ionen bzw. Atome in der speziellen Punktlage (c) $(0, \frac{1}{2}, z_i)$; $(\frac{1}{2}, 0, \bar{z}_i)$ mit den Parametern $z_i = z_{K^+}$, z_{O^-} bzw. z_C untergebracht werden. Da die Raumgruppe für die CH_3 -Gruppe eine vierzählige Symmetrie erfordert, sind die Wasserstoffatome statistisch verteilt. Sehr wahrscheinlich liegt eine freie Rotation der CH_3 -Gruppen vor,

Tabelle 1. KOCH_3 : Netzebenenabstände und Intensitäten

hkl	$d_{\text{ber.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{beob.}} (\text{\AA})$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	hkl	$d_{\text{ber.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{beob.}} (\text{\AA})$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
001	8,7682	8,757	95,31	s. st.	106	1,3705	1,3698	1,75	2,2
002	4,3841	4,383	17,18	st.	222	1,3305	1,3318	0,53	0,8
101	3,6010		0,01	0	205	1,3112	$\sim 1,3099$	0,39	
102	2,9343	2,9327	47,67	58	301	1,3019		0,11	$\sim 1,0$
003	2,9227		10,83		116	1,2948	1,2954	2,15	
110	2,7927	2,7950	77,63	50	302	1,2609	1,2612	1,53	2,8
111	2,6609	2,6656	19,40	16	223	1,2599		1,53	
112	2,3554	2,3523	8,28	12	007	1,2526	1,2494	0,53	5,7
103	2,3494		8,68		310	1,2489		4,45	
004	2,1920	2,1931	8,07	15	215	1,2444		0,68	2,3
113	2,0191	2,0196	12,41	16	311	1,2364	1,2384	1,63	
200	1,9747	1,9763	20,00	20,0	312	1,2011		0,63	1,2
201	1,9265	1,9286	6,05	7	303	1,2003	1,2008	0,47	
104	1,9166		0,82		107	1,1940	1,1931	0,87	1,2
202	1,8005	1,8025	2,48	1,7	224	1,1777	1,1774	1,93	3,2
005	1,7536		0,37	0	206	1,1747	1,1743	1,32	
211	1,7315	1,7241	0,41	14	313	1,1485	1,1481	2,00	2,8
114	1,7243		11,73		117	1,1429	1,1428	1,40	2,6
212	1,6383	1,6383	9,97	15	304	1,1286		0,09	0
203	1,6362		5,21		216	1,1254	$\sim 1,1251$	1,46	1,4
105	1,6027	1,6033	0,84	1,6	008	1,0960		0,06	0
213	1,5117	1,5122	2,77	2,8	225	1,0923		0,18	0
115	1,4851	1,4826	0,73	0,9	321	1,0869	1,0842	0,14	3,1
204	1,4672	1,4675	5,55	6,8	314	1,0851		2,70	
006	1,4614		0,98		322	1,0627	$\sim 1,0612$	1,51	$\sim 0,6$
220	1,3963	1,3978	3,88	3,7	207	1,0578	1,0580	1,03	1,4
221	1,3790	1,3786	1,37	2,5	108	1,0561		0,17	
214	1,3753		0,38		305	1,0528	1,0532	0,20	

⁴⁾ Intern. Tables for X-ray Crystallography, Birmingham 1952.

da deren Abstand mit 3,95 Å wesentlich grösser als in LiOCH_3 (3,55 Å) ist. Die drei Parameter z_{K^+} ; z_{O^-} ; z_C liessen sich nach dem «Trial and Error»-Verfahren ermitteln, wobei nach an $\text{K}_2\text{O}_2\text{C}_2$ gemachten Erfahrungen bereits von plausiblen Werten ($z_{K^+} = 0,345$, $z_{O^-} = 0,655$, $z_C = 0,815$) ausgegangen werden konnte. Nach 7 Rechenzyklen⁵⁾ ergaben sich die Parameter zu $z_{K^+} = 0,363$, $z_{O^-} = 0,666$; $z_C = 0,825$. Für die Rechnungen wurde ein mittlerer isotroper Temperaturfaktor von $1,8 \pm 0,5 \text{ \AA}^2$ verwendet⁶⁾. Die beobachteten und berechneten Intensitäten wurden ferner so normiert, dass die Intensität der Reflexion 200 $I_{(200)} = 20$ betrug. Die Werte sind in Tab. 1 angegeben.



Kalottenmodell des Kaliummethylats
(ohne Berücksichtigung der H-Atome)

Infolge des bei kleinen Reflexionswinkeln stark ansteigenden Streuuntergrundes – hervorgerufen durch Absorption und Eigenstreuung der zum Probenabschluss verwendeten Kunststoff-Folie – erscheinen die Reflexionen 001 bis 113 systematisch geschwächt. Unter Vernachlässigung dieser Reflexionen beträgt der R -Wert $R = 100 \frac{\sum |I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}|}{\sum I_{\text{beob.}}} = 10,9 \%$.

Tabelle 2. Atomabstände (in Å) für KOCH_3 und für $\text{K}_2\text{O}_2\text{C}_2$ ^{3a)}

Subst.	$\text{K}_I\text{-O}_I$	$\text{K}_I\text{-O}_{II}$	$\text{K}_I\text{-K}_{II}$	$\text{O}_I\text{-O}_{II}$	$\text{O}_I\text{-C}_I$
KOCH_3	2,66	2,80	3,68	4,03	1,40
$\text{K}_2\text{O}_2\text{C}_2$	2,67	2,78	3,89	3,81	1,28

Ferner sind bei den Reflexionen 00 l (vgl. besonders 004) die beobachteten Intensitäten grösser als die berechneten, was auf eine Orientierung der Kristallite schliessen lässt. Der Effekt ist bei ungenügend gepulverten Präparaten besonders deutlich und beruht auf der ausgeprägten *Schichtstruktur des Kaliummethylats* mit bevorzugter Spaltbarkeit parallel (001). Aus dem gleichen Grund führt die geringe Spaltbarkeit parallel (110) zu einer Schwächung der Intensitäten 110 und 220.

Beschreibung der Struktur. Die Struktur der Verbindung ist in der Figur schematisch dargestellt. Demnach ist jedes O-Atom von fünf K^+ -Ionen nach Art eines

⁵⁾ Als Streufaktoren wurden folgende Werte benutzt: K^+ : J. BERGHUIS, J. IBERTHA, M. HAAN-APPEL & M. POTTERS, Acta crystallogr. 8, 478 (1955); f_{CH_3} ($= f_C + 3f_H$): I. A. HOERNI & J. A. IBERS, *ibid.* 7, 744 (1954); f_{O^-} : A. J. FREEMAN, Acta crystallogr. 12, 261 (1959).

⁶⁾ A. J. C. WILSON, Nature 150, 152 (1963).

verzerrten Oktaeders umgeben; die sechste Koordinationsstelle wird durch die Methylgruppe besetzt. Jedes K^+ -Ion besitzt seinerseits fünf benachbarte O-Atome. Somit liegen sehr ähnliche Nachbarschaftsverhältnisse wie im Falle der Alkalimetallacetylendiolate vor, was auch bei einem Vergleich der Atomabstände in $KOCH_3$ und $K_2O_2C_2$ zum Ausdruck kommt (Tab. 2).

Lithiummetholat weist gleichfalls eine in der Raumgruppe $P4/nmm$ kristallisierende Schichtstruktur auf, jedoch ist die Atomanordnung infolge der niedrigeren Koordinationszahl der Kationen (4) eine andere. Hingegen stimmen die C—O-Abstände von $LiOCH_3$ (1,42 Å) und $KOCH_3$ (1,40 Å) innerhalb der Fehlergrenzen überein und sind deutlich grösser als in den Acetylendiolaten³⁾.

Frl. E. RITTERHAUS sei für Hilfe bei den Goniometer-Aufnahmen bestens gedankt.

SUMMARY

The crystal structure of potassium methoxide has been determined from X-ray powder data. $KOCH_3$ is tetragonal (space group $P4/nmm-D_{4h}^7$) with $a = 3,95$ Å, $c = 8,77$ Å, $Z = 2$. It has a double-layer structure with $KOCH_3$ -units arranged perpendicularly to the plane, having their methyl groups alternately on either side of the layer. The arrangement of the oxygen atoms and potassium ions is very similar to that previously reported for potassium acetylenediolate, with K—O : 2,66 and 2,80 Å; K—K : 3,68 Å; O—O : 4,03 Å; O— CH_3 : 1,40 Å.

Cyanamid European Research Institute, Cologne/Genf

232. Protonenresonanzspektroskopie und Steroidstruktur

II¹⁾. Die Lage der C-18- und C-19-Methylsignale in Abhängigkeit von den Substituenten am Steroidgerüst

von R. F. ZÜRCHER

(23. VII. 63)

Einleitung. — Im ersten Teil dieser Arbeit¹⁾ (fortan mit I bezeichnet) wurde anhand von 160 sehr verschieden substituierten Steroiden gezeigt, dass die chemische Verschiebung der 19-Wasserstoffatome in substituierten Steroiden sich mit wenigen Ausnahmen auf einfache Weise aus den Beiträgen — *zusätzlichen chemischen Verschiebungen* — berechnen lässt, die auf die einzelnen Substituenten in den verschiedenen Stellungen am Steroidgerüst zurückzuführen sind. Die Beiträge wurden empirisch berechnet auf Grund einer systematischen Analyse dieser Steroide mit bekannter Struktur. Die zusätzlichen chemischen Verschiebungen der 19-Wasserstoffatome wurden für zahlreiche Substituenten in verschiedenen Stellungen am Steroidgerüst in einer Tabelle festgehalten.

¹⁾ I: R. F. ZÜRCHER, *Helv.* **44**, 1380 (1961).