

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. HÄRRI, W. LOEFFLER, H. P. SIGG, H. STÄHELIN & CH. TAMM, *Helv.* **46**, 1235 (1963).  
 [2] Vgl. A. C. COPE, R. K. BLY, E. P. BURROWS, O. J. CEDER, E. CIGANEK, B. T. GILLIS, R. F. PORTER & H. E. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2170 (1962).  
 [3] R. FREEMAN & D. WHIFFEN, *Mol. Physics* **4**, 321 (1961).  
 [4] K. AUWERS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 370 (1893).  
 [5] Vgl. J. A. SOUSA & A. L. BLUHM, *J. org. Chemistry* **25**, 108 (1960).  
 [6] W. H. BENTLEY & W. H. PERKIN, *J. chem. Soc.* **69**, 1510 (1896); D. VORLÄNDER & A. KNÖTZSCH, *Liebigs Ann. Chem.* **294**, 317 (1897).  
 [7] P. A. LEVENE & H. L. HALLER, *J. biol. Chemistry* **69**, 165 (1926); **79**, 475 (1928).  
 [8] Vgl. E. HECKER, *Chem. Ber.* **88**, 1666 (1955); A. BUTENANDT, D. STAMM & E. HECKER, *ibid.* **94**, 1931 (1961).  
 [9] R. B. WOODWARD, *Festschr. ARTHUR STOLL*, S. 524 (1957).  
 [10] Vgl. M. BERRY, *Quart. Rev.* **17**, 343 (1963).  
 [11] O. C. MUSGRAVE, *J. chem. Soc.* **1956**, 4301; **1957**, 1104; A. J. BIRCH, O. C. MUSGRAVE, M. W. RICHARDS & H. SMITH, *ibid.* **1959**, 3146.  
 [12] R. N. MIRRINGTON, E. RITCHIE, C. W. SHOPPEE, W. C. TAYLOR & S. STERNHELL, *Tetrahedron Letters* **1964**, 365.  
 [13] F. McCAPRA, A. I. SCOTT, P. DELMOTTE & J. DELMOTTE-PLAQUÉE, *Tetrahedron Letters* **1964**, 869.  
 [14] Vgl. W. B. WHALLEY in «Biogenesis of Natural Compounds», P. BERNFELD edit., Pergamon Press, Oxford–London–New York–Paris 1963.  
 [15] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* Nr. 7, 305 (1949).  
 [16] E. STAHL, *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg 1962.  
 [17] K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES & B. C. L. WEEDON, *J. chem. Soc.* **1946**, 39.  
 [18] A. WEHRLI & E. KOVATS, *Helv.* **42**, 2710 (1959).  
 [19] V. L. SINGLETON, N. BOHONOS & A. J. ULLSTRUP, *Nature* **187**, 1072 (1958).  
 [20] V. L. SINGLETON & N. BOHONOS, *Agr. biol. Chemistry* **28**, 77 (1964).

**153. Zur Kenntnis der sogenannten «Alkalicarbonyle» IV [1]<sup>1)</sup>.  
 Über die Reaktion von geschmolzenem Kalium mit Kohlenmonoxid  
 von W. Büchner und E. Weiss**

(20. V. 64)

In vorhergehenden Mitteilungen wurde über die Zusammensetzung der aus Kohlenmonoxid und in flüssigem Ammoniak gelösten Alkalimetallen erhältlichen «Alkalicarbonyle» berichtet. Diese farblosen oder nur schwach gefärbten Produkte erwiesen sich als Substanzgemische [1], bestehend aus Acetylendiolaten  $\text{MOC}\equiv\text{COM}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  [2],  $\text{Rb}$  [3],  $\text{Cs}$  [3]) und metallorganischen Verbindungen mit gleicher Bruttuzusammensetzung.

Dagegen ist die Natur des aus Kalium und Kohlenmonoxid in Abwesenheit eines Lösungsmittels entstehenden tiefgefärbten Produktes der Zusammensetzung  $(\text{KCO})_n$  [4] [5] noch immer unbekannt, obwohl die Reaktion bereits von LIEBIG [6] zum ersten Mal beschrieben wurde. Seit NIETZKI & BENCKISER [7] fasst man das sog. «Kohlenoxidkalium» auf Grund des bei der Hydrolyse gefundenen Hexahydroxy-

<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1423.

benzols als dessen Kaliumsalz,  $K_6O_6C_6$ , auf, obgleich keinerlei quantitative Angaben über die Menge des Hydrolyseproduktes gemacht wurden. Die erst von WEYGANDT *et al.* [8] zu lediglich 15% bestimmte Ausbeute an Hexahydroxybenzol und der pyrophore Charakter der Substanz, welcher mit dem Reaktionsverhalten eines Phenolats nicht in Einklang steht, lässt Zweifel an der Richtigkeit der NIETZKI-BENCKISER'schen Formulierung aufkommen.

Nach SAGER *et al.* [9] entsteht bei der Umsetzung von geschmolzenem Kalium mit Kohlenmonoxid zunächst ein schwarzes Produkt der Zusammensetzung  $(K_3C_2O_2)_n$ , welches mit Kohlenmonoxid zu einer Substanz  $K_4C_4O_4$  weiterreagiert. Diese soll das Endprodukt der Umsetzung von Kalium mit Kohlenmonoxid bei einer Reaktionstemperatur in der Nähe des Schmelzpunktes des Metalls darstellen. Da man bei höheren Reaktionstemperaturen Hexahydroxybenzol als Hydrolyseprodukt findet, wird angenommen, dass  $K_4C_4O_4$  beim Erhitzen in das Kaliumsalz des Hexahydroxybenzols übergeht und somit ein Zwischenprodukt bei der Bildung von  $K_6C_6O_6$  darstellt.

Röntgenographisch erwies sich das bei der Schmelztemperatur des Kaliums dargestellte Produkt als Kaliumacetylendiolat,  $KOC\equiv COK$  [2]. Dieser Befund deutet darauf hin, dass eine Beziehung zu dem in flüssigem Ammoniak gebildeten «Kaliumcarbonyl» besteht. Es erschien daher möglich, mit Hilfe der zur Aufklärung des in Ammoniak dargestellten «Kaliumcarbonyls» angewandten Methoden [1] Einblicke in die Natur der aus metallischem Kalium und Kohlenmonoxid erhaltenen Reaktionsprodukte, für die in Anlehnung an LIEBIG die Bezeichnung «Kohlenoxidkalium» beibehalten wird, zu gewinnen. Die Ergebnisse werden mitgeteilt.

Zunächst soll das bei  $70^\circ$  (Smp. Kalium  $62,3^\circ$ ) dargestellte «Kohlenoxidkalium» betrachtet werden. Der pyrophore Charakter der in allen inerten Lösungsmitteln unlöslichen Substanz und die explosionsartige Reaktion mit Wasser unter Bildung von elementarem Kohlenstoff und Kaliumcarbonat liessen vermuten, dass das «Kohlenoxidkalium» neben Kaliumacetylendiolat auch eine metallorganische Verbindung enthält. Letztere konnte durch den positiven GILMAN-SCHULZE-Test [10] (MICHLER's Keton) nachgewiesen werden. Die quantitative Bestimmung des metallorganischen Anteiles erfolgte entsprechend den bereits beschriebenen Methoden [1] und ergab einen Gehalt von etwa 13% (bezogen auf den insgesamt gebundenen Kohlenstoff). Hierzu ermittelte man einmal die bei der Umsetzung von «Kohlenoxidkalium» mit *n*-Butylbromid [11] gebildete Kaliumbromidmenge; zum andern wurde die Oxalsäuremenge bestimmt, die bei der Luftoxydation und anschliessenden Reaktion mit Wasser aus der metallorganischen Komponente des «Kohlenoxidkaliums» entsteht. Beide Methoden liefern übereinstimmende Ergebnisse (Tab. 1),

Tabelle 1

Bestimmung der metallorganischen Verbindung [1] im bei  $70^\circ$  dargestellten «Kohlenoxidkalium»<sup>2)</sup>

«Kohlenoxidkalium»	Gehalt an metallorganischer Verbindung, bestimmt mit <i>n</i> -Butylbromid	(% C)	13,0
«Luftoxydiertes Kohlenoxidkalium»	Gehalt an metallorganischer Verbindung, bestimmt als Oxalsäure	(% C)	11,0
	Gehalt an metallorganischer Verbindung, bestimmt mit <i>n</i> -Butylbromid	(% C)	3,0
	Summe		14,0

<sup>2)</sup> Alle %-Angaben sind auf den Gesamtkohlenstoff bezogen.

wenn man die infolge unvollständiger Oxydation im «oxydierten Kaliumcarbonyl» noch vorhandene geringe Menge an metallorganischer Verbindung berücksichtigt.

Mit Wasser reagiert das metallorganische Produkt zu Glykolsäure, wie ein Vergleich der bei der Hydrolyse von «Kohlenoxidkalium» und «oxydiertem Kohlenoxidkalium» erhaltenen Glykolsäuremenge zeigt. Die Differenz stimmt mit der Ausbeute an Oxalsäure nahezu überein (Tab. 2).

Tabelle 2. *Alkalische Hydrolyse von bei 70° dargestelltem «Kohlenoxidkalium» und von entsprechendem «oxydiertem Kohlenoxidkalium»<sup>2)</sup>*

	Hydrolyseprodukte				
	Glykolsäure % C	Oxalsäure % C	Ameisensäure % C	Kohlendioxid % C	Hexahydroxybenzol % C
(KCO) <sub>n</sub>	59	0	2	1	3
Luftoxydiertes (KCO) <sub>n</sub>	49	11	2	1	0

Chemisch verhält sich die metallorganische Verbindung somit wie diejenige des in flüssigem Ammoniak dargestellten «Kaliumcarbonyls» und dürfte daher als «metalliertes Glyoxal-Enolat»,  $\text{K}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{K}}{\text{C}}}=\text{O}$ , aufzufassen sein [1].



Das Hauptprodukt der Umsetzung von Kalium mit Kohlenmonoxid bei etwa 70° ist jedoch Kaliumacetylendiolat, wie schon röntgenographisch nachgewiesen wurde [2]. Es reagiert, wie die metallorganische Verbindung, bei schonender alkalischer Hydrolyse unter Bildung von Glykolsäure. Aus deren Gesamtmenge kann daher nach Abzug der bereits bekannten Menge an metallorganischer Verbindung der Kaliumacetylendiolat-Gehalt ermittelt werden.

Tabelle 3. *Zusammensetzung von bei 70° dargestelltem «Kohlenoxidkalium» und von aus Ammoniak erhaltenem «Kaliumcarbonyl»<sup>2)</sup>*

	Kaliumacetylendiolat (% C)	Metallorganischer Anteil (% C)
«Kohlenoxidkalium»	46	13
«Kaliumcarbonyl» [1]	63	19

Nach den in Tab. 3 angegebenen Werten weisen das bei 70° dargestellte dunkelgefärbte «Kohlenoxidkalium» und das in flüssigem Ammoniak erhältliche hellgelbe «Kaliumcarbonyl» eine sehr ähnliche Zusammensetzung in bezug auf Kaliumacetylendiolat und metallorganischen Anteil auf. Auch hinsichtlich der Bildung kleiner Mengen von Ameisensäure und Kohlendioxid erweist sich das «Kohlenoxidkalium» (Tab. 2) dem früher analysierten «Kaliumcarbonyl» auffallend ähnlich.

«Kohlenoxidkalium»-Produkte mit der in Tab. 3 angegebenen Zusammensetzung werden allerdings nur bei Reaktionstemperaturen erhalten, die nicht wesentlich über dem Schmelzpunkt des Metalls liegen. Bei höheren Reaktionstemperaturen ändert sich die Zusammensetzung des «Kohlenoxidkaliums». Systematische Untersuchungen ergaben, dass mit steigender Temperatur weniger Kaliumacetylendiolat

und metallorganische Verbindung entstehen, wohingegen der Anteil des Kaliumsalzes des Hexahydroxybenzols zunimmt (Fig. 1). Letzterer erreicht bei 300° ein Maximum. Oberhalb 350° zersetzen sich die zunächst gebildeten Produkte unter Abscheidung von Kohlenstoff und Kaliumcarbonat.

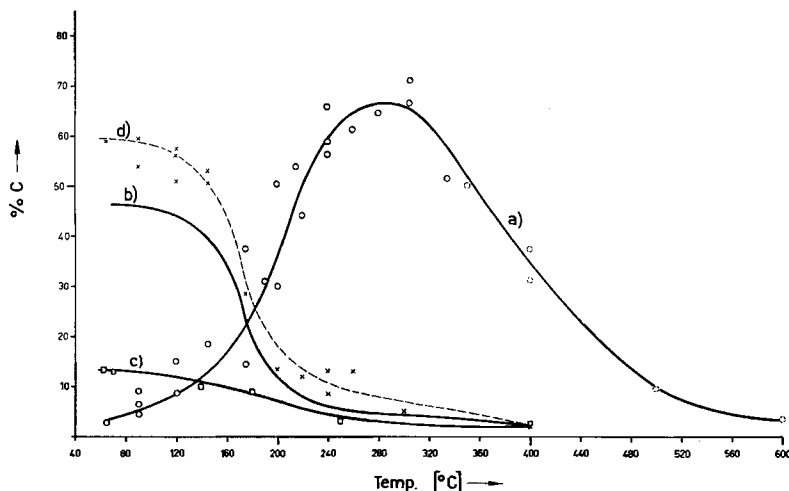


Fig. 1. Zusammensetzung des «Kohlenoxidkaliums» in Abhängigkeit von der Temperatur<sup>3)</sup>  
 a) Kaliumsalz des Hexahydroxybenzols, b) Kaliumacetylendiolat, c) metallorganische Komponente, d) Glykolsäure (aus Kaliumacetylendiolat und der metallorganischen Verbindung).  
 Kohlenmonoxid-Partialdruck 0,5 atm., Kaliummenge  $0,57 \text{ g} \pm 5\%$

Die Ausbeutekurve für Hexahydroxybenzolkalium stimmt mit den bisher bekanntgewordenen Angaben über die Hexahydroxybenzoldmengen, welche aus bei definierten Reaktionstemperaturen dargestellten «Kohlenoxidkalium»-Produkten gewonnen wurden, überein. Dies zeigt ein Vergleich mit den von WEYGANDT *et al.* [8] bei 150° zu 15%, von FATIADI [12] bei 150–200° zu 35% und von SAGER *et al.* [9] bei der Schmelztemperatur des Kaliums zu 0% bestimmten Ausbeuten an Hexahydroxybenzol.

Die Darstellung von «Kohlenoxidkalium» erfolgte durch Einwirkenlassen von Kohlenoxid auf frisch destilliertes Kalium, welches sich in einem 100-ml-Zweihalskölbchen befand und mit Hilfe eines Ölbad oder, bei höheren Temperaturen, mit Hilfe eines «HTS»-Salzbades [13] auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht wurde.

Die Reinigung von Kohlenmonoxid, das Abfüllen, die schonende Hydrolyse und die Oxydation der Reaktionsprodukte mit Luftsauerstoff sowie die Umsetzung mit *n*-Butylbromid erfolgten wie früher beschrieben [1].

Die «Kohlenoxidkalium»-Produkte wurden nach Überschichten mit Petroläther mit Salzsäure hydrolysiert, um die in alkalischer Lösung rasch eintretende oxydative Zersetzung des Hexahydroxybenzols zu vermeiden.

Die quantitative Bestimmung des bei der Reaktion mit Wasser gebildeten Hexahydroxybenzols erfolgte durch gravimetrische Ermittlung des in neutraler wässriger Lösung in Gegenwart von Bariumchlorid erhaltenen Bariumniederschlags, bei dem es sich entweder um das

<sup>3)</sup> Die Werte für den Temperaturbereich oberhalb 350° beziehen sich auf «Kohlenoxidkalium»-Produkte, welche mit reinem, strömendem Kohlenmonoxid dargestellt wurden.

Bariumsalz des Tetrahydroxybenzochinons oder um dasjenige der Rhodizsäure handelt. Die Analysen wurden unmittelbar nach der Hydrolyse ausgeführt.

Hexahydroxybenzol selbst isolierte man nach salzsaurer Hydrolyse des «Kohlenoxidkaliums» in Gegenwart von Zinn(II)-chlorid [14]. 10,1 g «Kohlenoxidkalium» mit einem analytisch bestimmten Gehalt an Hexahydroxybenzolkalium von 42% lieferten 1,7 g (=38,9%) Hexahydroxybenzol.

Zur Identifizierung wurde das Kaliumsalz des Hexahydroxybenzols durch Reaktion mit Essigsäureanhydrid in Hexaacetoxybenzol [15] übergeführt. 8,59 g «Kohlenoxidkalium» mit 50,4% Hexahydroxybenzolkalium ergab 3,3 g (= 40,6%) Hexaacetoxybenzol vom Smp. 203–205°.

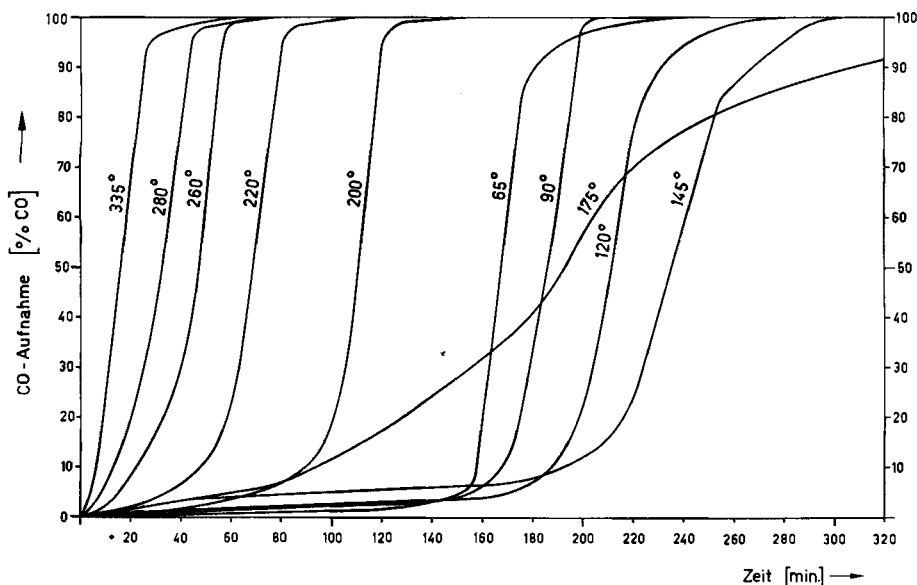


Fig. 2. Zeitliche Abhängigkeit der Kohlenmonoxidaufnahme bei verschiedenen Temperaturen  
Kohlenmonoxid-Partialdruck 0,5 atm., Kaliummenge 0,57 g  $\pm$  5%

Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Reaktion zwischen Kalium und Kohlenmonoxid wird auch durch kinetische Studien bestätigt. Bei allen Temperaturen – vom Schmelzpunkt des Kaliums (63,2°) bis 350° – beobachtet man zuerst eine Periode sehr langsamer Kohlenmonoxidaufnahme. Die Reaktionsphase, während welcher 10% der gesamten Kohlenmonoxidmenge aufgenommen werden, soll im folgenden als Induktionsperiode bezeichnet werden. Dabei ändern sich Aussehen und Grösse der reagierenden Metalloberfläche fortwährend. Bei beginnender Einwirkung von Kohlenmonoxid wird die Metallschmelze silberglänzend und sehr bald fest (bei 0,5% CO-Aufnahme). Unter starker Vergrößerung der Oberfläche wachsen weisse, nadelförmige Gebilde aus dem Metall heraus (bei 3% CO-Aufnahme), welche allmählich grau werden (bei 10% CO-Aufnahme). Daraufhin erfolgt, mit Ausnahme des Temperaturbereiches um 175°, die aus Fig. 2 hervorgehende starke und exotherme Absorption des restlichen Kohlenmonoxids. Die dabei auftretenden Temperaturerhöhungen hängen von der Schichtdicke des Kaliums und damit vom Oberflächenwachstum während der vorausgehenden Induktionsperiode ab.

Bei zu grossen Mengen an Kalium in zu kleinen Apparaturen – mehr als 5 g Kalium in Reaktionskolben von 100 ml oder weniger Volumen – können die Temperatursteigerungen so gross sein, dass es zu heftigen Explosionen kommen kann.

Während der exothermen Reaktionsphase ändert sich die Grösse der Oberfläche anscheinend nicht mehr. Unterhalb  $170^\circ$  färbt sich das graue Reaktionsprodukt bei der lebhaften Kohlenmonoxidaufnahme tiefschwarz und beim Ende der Reaktion wieder dunkelgrau, oberhalb dieser Temperatur wird es braun.

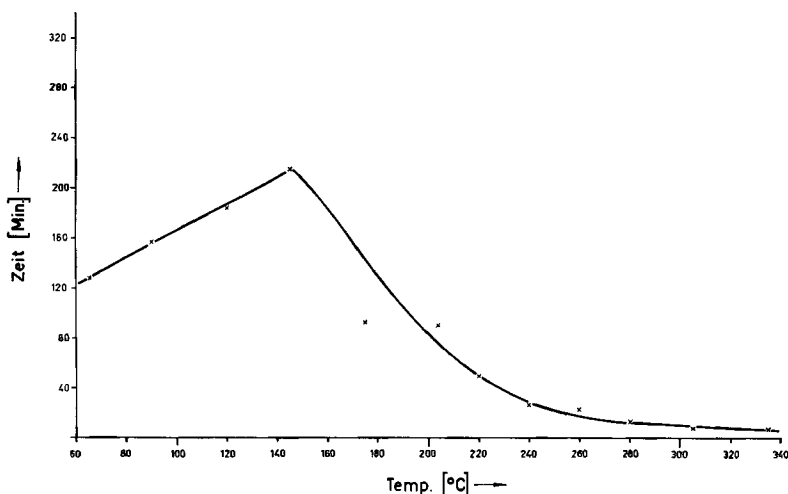


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Induktionsperiode  
Kohlenmonoxid-Partialdruck 0,5 atm., Kaliummenge  $0,57 \text{ g} \pm 5\%$

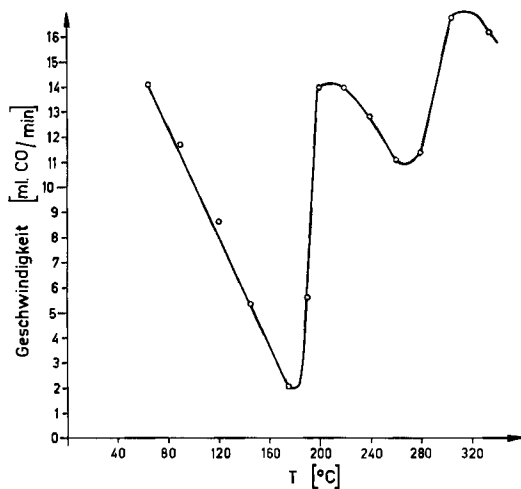


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  
Kohlenmonoxid-Partialdruck 0,6 atm., Kaliummenge  $0,57 \text{ g} \pm 5\%$

Die Induktionsperiode ist temperaturabhängig: Zwischen dem Schmelzpunkt des Metalls und rund  $170^\circ$  wird sie mit steigender Temperatur grösser, darüber

nimmt sie mit steigender Temperatur ab. Ein ähnliches Verhalten der Induktionsperiode wurde bereits von SCHUSCHUNOW [16] für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Kalium festgestellt.

Auch die Geschwindigkeit der am Ende der Induktionsperiode eintretenden, exotherm verlaufenden starken Kohlenmonoxidabsorption ist temperaturabhängig, wie aus Fig. 4 hervorgeht. Die hier als Funktion der Temperatur aufgetragenen Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben sich aus den Neigungen der zwischen 22,5% und 82,5% Kohlenmonoxidaufnahme nahezu linearen Absorptionskurven der Fig. 2.

Aus diesem Verhalten ist zu schliessen, dass die Reaktion zwischen Kalium und Kohlenmonoxid im Temperaturbereich unterhalb 175° anders verläuft als oberhalb dieser Temperatur. Diese Schlussfolgerung wird durch die sprunghafte Änderung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte im Bereich um 175° bestätigt (Fig. 1).

Nach den kinetischen Messungen wird die Reaktion weiterhin vom Kohlenmonoxiddruck beeinflusst (Fig. 5), wie ebenfalls bereits von SCHUSCHUNOW [16] be-

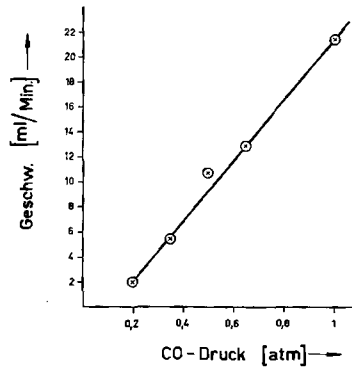


Fig. 5. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Kohlenmonoxid-Partialdruck  
Reaktionstemperatur 90°, Kaliummenge 0,57 g  $\pm$  5%

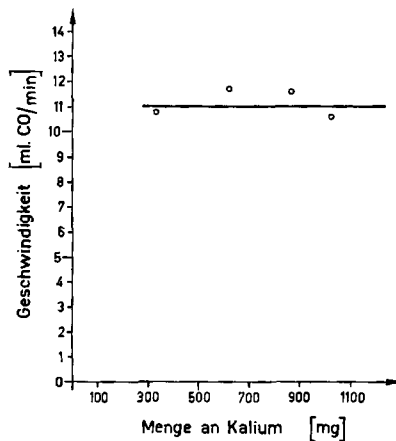


Fig. 6. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kaliummenge  
Kohlenmonoxid-Partialdruck 0,5 atm., Reaktionstemperatur 90°

richtet wurde. Des weiteren erweist sich die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Menge an Kalium (Fig. 6); sie hängt dagegen sehr stark von der Oberflächengrösse des reagierenden Metalls ab und nimmt erwartungsgemäss mit wachsender Oberfläche zu. Die Oberfläche des reagierenden Kaliums bleibt während der Umsetzung nicht konstant, sondern vergrössert sich während der Induktionsperiode, wie bereits erwähnt wurde. Das Oberflächenwachstum hängt einmal von der Temperatur, zum andern vom Kohlenmonoxid-Partialdruck ab. Niedrige Partialdrucke erzeugen kleine Oberflächen, steigende Drucke ergeben entsprechend grössere Oberflächen.

Die Abhängigkeit der Reaktion vom Kohlenmonoxiddruck und von der Oberfläche drückt sich auch in der Zusammensetzung des entstehenden «Kohlenoxidkaliums» aus. Umsetzung gleicher Kaliummengen unter identischen Bedingungen bei jeweils 90°, jedoch mit verschiedenen Kohlenmonoxid-Partialdrucken, ergibt nach Hydrolyse Hexahydroxybenzol-Mengen, die zwischen 16% [1] bei 0,2 atm. Kohlenmonoxiddruck und 5% bei 1 atm. Kohlenmonoxiddruck liegen. Weitere Vergrösserung der Metalloberfläche durch Erzeugen eines Kaliumspiegels vermindert die Ausbeute an Hexahydroxybenzol auf 2% bei 0,5 atm. Kohlenmonoxiddruck. Da die Ausbeute an Hexahydroxybenzol mit wachsendem Kohlenmonoxid-Partialdruck sinkt, erhält man auch mit strömendem, unverdünntem Kohlenmonoxid bei allen Temperaturen weniger Hexahydroxybenzol als im geschlossenen System (vgl. Tab. 1).

Aus der starken Druck- und Oberflächenabhängigkeit der Reaktion erklären sich somit auch die in Fig. 1 aufgezeigten starken Schwankungen in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Die kinetischen Messwerte sind trotz dem komplizierten System mit einem Fehler von nur  $\pm 10\%$  reproduzierbar; allerdings müssen die Versuche in derselben Apparatur mit gleichen Kaliummengen ausgeführt werden.

Die Absorption von Kohlenmonoxid wurde volumetrisch verfolgt. Kalium wurde in Ampullen eingewogen ( $0,57 \text{ g} \pm 5\%$ ) und diese im Reaktionskolben (Volumen 108,5 ml bei 65,0°) unter einer Stickstoffatmosphäre zertrümmert. Der jeweils gewünschte Kohlenmonoxid-Partialdruck wurde durch Beimischen einer entsprechenden Menge von Stickstoff erzielt und das während der Reaktion verbrauchte Gas aus einer mit reinem Kohlenmonoxid gefüllten Bürette ersetzt.

Die bisher mitgeteilten Ergebnisse werfen die Frage auf, ob das Kaliumsalz des Hexahydroxybenzols thermisch aus Kaliumacetylendiolat und/oder der metallorganischen Verbindung entsteht. Ein derartiger Zusammenhang scheint jedoch nicht zu bestehen, da sich nämlich die Hexahydroxybenzolausbeute nicht ändert, wenn ein z. B. bei 70° dargestelltes «Kohlenoxidkalium» vor der Hydrolyse noch längere Zeit auf maximal 280° erhitzt wird. Auch Aufheizen eines mit metallischem Kalium vermischten, bei 70° erzeugten «Kohlenoxidkaliums» auf 210° ergibt nicht das Kaliumsalz des Hexahydroxybenzols, vielmehr bleiben Kaliumacetylendiolat und die metallorganische Verbindung erhalten.

Hexahydroxybenzolkalium wird jedoch gebildet, wenn man Reaktionsprodukte aufheizt, die weniger Kohlenmonoxid enthalten als der Endzusammensetzung KCO entspricht. Das graue nadelförmige Substanzgemisch, welches bei Aufnahme von 13% der theoretischen Kohlenmonoxidmenge erhalten wird (Reaktionstemperatur 70°), enthält 8% metallorganische Verbindung, 31% Kaliumacetylendiolat, aber kein Hexahydroxybenzolkalium. Letzteres entsteht jedoch beim Aufheizen des



grauen Produktes auf 280° in Abwesenheit von Kohlenmonoxid in 18-proz. Ausbeute; gleichzeitig sinkt die Menge an Kaliumacetylenediolat und metallorganischer Verbindung auf 2% (bestimmt als Glykolsäure). Auch diese Reaktion ist unabhängig von überschüssigem Kalium.

Frau RIA KLEINER sei für wertvolle experimentelle Mitarbeit herzlich gedankt.

#### SUMMARY

The reaction between molten potassium and carbon monoxide (without solvent) has been studied. The reaction products obtained have been shown to be a mixture of potassium acetylenediolate, an organometallic compound, and the potassium salt of hexahydroxybenzene, the relative amounts of which vary with temperature. At reaction temperatures near the melting point of potassium (62,3°), potassium acetylenediolate and the organometallic compound are the major products, whereas at temperatures higher than 180° the potassium salt of hexahydroxybenzene predominates.

The absorption of carbon monoxide by molten potassium has been studied kinetically. The reaction depends on temperature, on the partial pressure of carbon monoxide and on the surface area of the reacting metal. The possible conversion of potassium acetylenediolate and of the organometallic compound into the potassium salt of hexahydroxybenzene has also been investigated.

Cyanamid European Research Institute,  
Cologne/Genf

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] III. Mitteil.: W. BÜCHNER, *Helv.* **46**, 2111 (1963).
- [2] I. Mitteil.: E. WEISS & W. BÜCHNER, *Helv.* **46**, 1121 (1963).
- [3] II. Mitteil.: E. WEISS & W. BÜCHNER, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [4] B. C. BRODIE, *Quart. J. chem. Soc.* **12**, 269 (1860); *Ann. Chem. Pharm.* **113**, 358 (1860).
- [5] C. KRÖGER & E. FINGAS, *Z. anorg. allg. Chem.* **212**, 269 (1933).
- [6] J. LIEBIG, *Ann. Chem. Pharm.* **11**, 182 (1834).
- [7] R. NIETZKI & TH. BENCKISER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 1834 (1885).
- [8] F. WEYGANDT & E. SCHULZE, *Z. Naturforsch.* **11b**, 370 (1956).
- [9] W. F. SAGER, A. FATIADI, P. G. PARKS, D. G. WHITE & T. P. PERROS, *J. inorg. nucl. Chemistry* **25**, 187 (1963).
- [10] H. GILMAN & F. SCHULZE, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 2002 (1925).
- [11] K. ZIEGLER, F. CRÖSSMANN, H. KLEINER & O. SCHÄFER, *Liebigs Ann. Chem.* **473**, 21 (1929).
- [12] A. J. FATIADI, Thesis, The George Washington University, Washington 1959, S. 17.
- [13] H. LUX, *Anorganisch-Chemische Experimenturkunst*, Barth-Verlag, Leipzig 1959, S. 97.
- [14] U. HOFFMANN, O. SCHWEITZER & K. RINN, *US-Pat.* 2736752 (1956).
- [15] R. NIETZKI & TH. BENCKISER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 499 (1885).
- [16] W. H. SCHUSCHUNOW, *ZHur. Fiz. Khim* **23**, 1322 (1949), *Chem. Abstr.* **44**, 2833 (1950).