

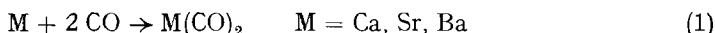
## 106. Zur Kenntnis der sogenannten «Erdalkalicarbonyle»

von **Werner Büchner**<sup>1)</sup>

(12. I. 66)

Bei der Einwirkung von Kohlenmonoxid auf Lösungen von Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak entstehen pyrophore Produkte, denen auf Grund der Gewichtsbilanzen und von Metallanalysen die Bruttoformel  $M(\text{CO})_2$  ( $M = \text{Ca}$  [1],  $\text{Sr}$  [2],  $\text{Ba}$  [3]) zugeschrieben wurde. Die Struktur dieser sogenannten «Erdalkalicarbonyle» wurde nicht aufgeklärt. Die Bruttozusammensetzung und die Darstellungsweise aus Kohlenmonoxid und Erdalkalimetall-Lösungen, welche den Alkalimetall-Lösungen in flüssigem Ammoniak sehr verwandt sind [4], liessen jedoch darauf schliessen, dass Kohlenmonoxid auch von Erdalkalimetall-Lösungen zu denselben Produkten reduziert wird wie von Alkalimetall-Lösungen, nämlich zu den jeweiligen Metallacetylendiolaten,  $\text{MOC}\equiv\text{COM}$ , und metallorganischen Verbindungen unbekannter Struktur [5]. Eingehende Untersuchungen an den sogenannten «Erdalkalicarbonylen» erbrachten jedoch vollkommen von den Erwartungen abweichende Ergebnisse, welche im folgenden mitgeteilt werden.

Bei Nachprüfung der entsprechend Gleichung (1)



postulierten Bruttozusammensetzung der «Erdalkalicarbonyle» durch Messung des absorbierten Kohlenmonoxids zeigte sich, dass lediglich 60–70% des zu erwartenden Kohlenmonoxids absorbiert werden. Die Gewichtsbilanzen und die Metallanalysen der nach Abdestillieren des Ammoniaks erhaltenen Reaktionsprodukte stimmten jedoch mit den früheren, zur Formulierung  $\text{M}(\text{CO})_2$  führenden Angaben überein. Es ist somit der Schluss zu ziehen, dass nicht nur Kohlenmonoxid und die Erdalkalimetalle miteinander in Reaktion getreten sind. Vielmehr muss eine weitere Reaktionskomponente vorhanden sein, bei der es sich vernünftigerweise nur um das Lösungsmittel Ammoniak handeln kann.

Dies wird auch durch schonende alkalische Hydrolyse der sogenannten «Erdalkalicarbonyle» bestätigt, welche neben anderen Produkten zu Ammoniak bzw. Stickstoffhaltigen organischen Substanzen, nämlich zu Harnstoff, Glycin und Alanin führt. Unter den stickstofffreien Hydrolyseprodukten sind Kohlendioxid, Ameisensäure, Glykolsäure, Diglykolsäure, Glyoxal, Hexahydroxybenzol, Tetrahydroxybenzol, Methanol sowie zwei Zuckeralkohole mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen. Daneben entstehen noch drei bisher unidentifizierte Carbonsäuren. Die Hydrolyse liefert kein Kohlenmonoxid und keinen Wasserstoff.

Die quantitative Bestimmung von Glykolsäure, dem Hydrolyseprodukt der «Metallacetylendiolate» und der metallorganischen Verbindungen der «Alkalimetallcarbonyle» [5], ergab, dass Kohlenmonoxid von Erdalkalimetall-Lösungen in flüssigem Ammoniak nicht in gleichem Masse zu diesen Produkten wie von Alkalimetallen

<sup>1)</sup> Neue Anschrift: AUER-Gesellschaft GmbH., 1 Berlin 65, Friedrich-Krause-Ufer 24.

reduziert wird (Tabelle 1). Im Gegensatz zu den «Alkalicarbonylen» besteht lediglich ein geringer Teil der sogenannten «Erdalkalicarbonyle» aus den Metallacetylendiolaten. Im selben Masse ist im Vergleich zu den «Alkalicarbonylen» auch der Gehalt an metallorganischen Komponenten verringert, welche nach Luftoxydation und Hydrolyse als Oxalsäure [5] bestimmt werden können.

Tabelle 1. Gehalt der «Erdalkalicarbonyle» an Acetylendiolaten bzw. metallorganischen Verbindungen

«Metall-carbonyle»	Reaktionskomponenten	Metallacetylendiolate [%] <sup>2)</sup>	Metallorganische Verbindungen [%] <sup>2)</sup>
«Calciumcarbonyl»		11	4
«Strontiumcarbonyl»		10	3
«Bariumcarbonyl»		12	4
«Kaliumcarbonyl» <sup>3)</sup> [5]		63	19

Der aus Tabelle 1 hervorgehende geringe Acetylendiolatgehalt der «Erdalkalicarbonyle» wird durch mehrere unabhängige Reaktionen und durch spektroskopische Messungen bestätigt. So führt die Protolyse der «Erdalkalicarbonyle» mit Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak nur zu geringen, in Einklang mit Tabelle 1 stehenden Ausbeuten an Glykolamid, dem Protolyseprodukt des Acetylendiolat-Anions in Gegenwart von Ammoniak [6]. Auch reagieren die «luftoxydierten Erdalkalicarbonyle» nur mit der Menge Brom oder Jod in Tetrachlorkohlenstoff, die der Menge an hydrolytisch bestimmtem Metall-Acetylendiolat entspricht. Dieses Ergebnis zeigt gleichzeitig, dass die «luftoxydierten Erdalkalicarbonyle» neben dem Acetylendiolat-Anion höchstens geringe Mengen ungesättigter Verbindungen enthalten. Da die Sauerstoffaufnahme bei der Luftoxydation der «Erdalkalicarbonyle» dem als Oxalsäure bestimmten Gehalt an metallorganischen Verbindungen entspricht, enthalten die «Erdalkalicarbonyle» auch keine ungesättigten Substanzen, welche mit Sauerstoff reagieren.

IR.-spektroskopisch zeigt sich die geringe Menge der Metallacetylendiolate in der Abwesenheit der für das Acetylendiolat-Dianion charakteristischen Absorptionsbande bei rund  $1270\text{ cm}^{-1}$  [7] an. Neben Absorptionsbanden, welche Hydrolyseprodukten als Verunreinigungen zugeschrieben werden können, absorbieren die «Erdalkalicarbonyle» bei  $2160\text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität dieser Bande hängt stark von der Kationengrösse ab; sie steigt von Calcium über Strontium zu Barium.

Untersuchungen zur Strukturauflärung der bei  $2160\text{ cm}^{-1}$  absorbierenden Reaktionskomponente ergaben, dass es sich weder um das Formylradikal-Anion,  $\text{CO}^\ominus$ , das Isocyanat-Anion  $\text{NCO}^\ominus$ , das Cyanid-Anion  $\text{CN}^\ominus$ , um unsymmetrisch substituierte Acetylene  $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$ , um Ketene  $\text{>C=C=O}$ , noch um die Erdalkalimetallsalze des Cyanamids,  $\text{MNCN}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) handelt.

Das Formylradikal-Anion kann auf Grund des EPR.-spektroskopisch zu nur etwa  $10^{20}$  Spin pro Mol «Erdalkalicarbonyl» bestimmten geringen Radikalgehaltes der «Erdalkalicarbonyle» sowie auf Grund der Reaktion der «Erdalkalicarbonyle» mit Jod, welche kein Kohlenmonoxid liefert, ausgeschlossen werden.

<sup>2)</sup> Ausbeuten auf den Kohlenmonoxidgehalt der «Carbonyle» berechnet.

<sup>3)</sup> Als Vertreter der sogenannten «Alkalicarbonyle».

Alle Nachweisreaktionen für das Isocyanat-Anion, wie z. B. die Ausfällbarkeit mit Silbernitrat in neutraler Lösung [8], verliefen eindeutig negativ. Dasselbe gilt für das Cyanid-Anion. Unsymmetrisch substituierte Acetylene sollten mit Halogenen reagieren. Die «Erdalkalicycarbonyle» verbrauchen aber, wie erwähnt, nur soviel Halogen, wie dem Metallacetylendiolatgehalt entspricht.

Substanzen mit einer Ketengruppierung können auf Grund der Tatsache ausgeschieden werden, dass die Intensität der 2160  $\text{cm}^{-1}$ -Bande vollkommen von der Luiftoxydation der «Erdalkalicycarbonyle» unbeeinflusst bleibt.

Die Lage der Absorptionsbande (2160  $\text{cm}^{-1}$ ), welche nicht mit der IR.-Absorption der Erdalkalisalze von Cyanamid (2030  $\text{cm}^{-1}$ ) [9] übereinstimmt, sowie der Befund, dass beim Erhitzen der «Erdalkalicycarbonyle» die Bande bei 2160  $\text{cm}^{-1}$  nach 1960  $\text{cm}^{-1}$  bei gleichbleibender Intensität verschoben wird, zeigen klar an, dass nicht Erdalkalisalze von Cyanamid für die Absorption verantwortlich sind. Auch wird bei der schonenden Hydrolyse der «Erdalkalicycarbonyle» kein Cyanamid (oder Dicyandiamid) und bei der Reaktion mit Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak kein Guanidin gebildet.

Die Struktur der bei 2160  $\text{cm}^{-1}$  absorbierenden Reaktionskomponente der «Erdalkalicycarbonyle» muss somit offen bleiben, denn auch ihr chemisches Verhalten gestattet keine Entscheidung über ihre Struktur. So entsteht der bei der Hydrolyse der «Erdalkalicycarbonyle» gefundene Harnstoff aus dieser Reaktionskomponente. Dies ergibt sich einmal aus der Tatsache, dass das Verhältnis der Harnstoffausbeuten der

Tabelle 2. Harnstoffausbeuten nach der Hydrolyse der «Erdalkalicycarbonyle»

«Metallcarbonyl» von	Ca	Sr	Ba	Ba, nach Erhitzen des «Carbonyls» auf 250°
Harnstoff [% C] <sup>2)</sup>	0,4	3	10	0,1

verschiedenen «Erdalkalicycarbonyle» (Ba/Ca = 25:1) mit dem Intensitätsverhältnis der 2160  $\text{cm}^{-1}$ -Banden (Ba/Ca = 23:1) gut übereinstimmt. Zum anderen sinkt die Harnstoffausbeute nach vorherigem Erhitzen der «Erdalkalicycarbonyle» in dem Masse, in dem die Intensität der 2160  $\text{cm}^{-1}$ -Bande geringer wird. Ist die gesamte 2160  $\text{cm}^{-1}$ -Bande nach 1960  $\text{cm}^{-1}$  verschoben, so lässt sich kein Harnstoff mehr nachweisen.

Die Ausbeuten der anderen Hydrolyseprodukte sind, soweit sie genau bestimmt werden konnten, kaum abhängig von den Erdalkalimetallen. Ihre Werte – CO<sub>2</sub> (15%<sup>2)</sup>, Methanol mindestens 15%<sup>2)</sup>, Tetrahydroxybenzol 3%<sup>2)</sup>, Hexahydroxybenzol 1%<sup>2)</sup>, Glyoxal 1%<sup>2)</sup> – deuten darauf hin, dass bei den «Erdalkalicycarbonylen» im Gegensatz zu den «Alkalicycarbonylen» keine Komponente überwiegt. Da bei der Hydrolyse genau doppelt soviel Ammoniak wie Kohlendioxid entsteht, kann auf die Anwesenheit von Ammoniumcarbonat in den Substanzgemischen geschlossen werden.

Die sogenannten «Erdalkalicycarbonyle» stellen also Gemische dar, die neben unauflösbaren Komponenten aus den jeweiligen Metallacetylendiolaten (~ 10%<sup>2)</sup>), metallorganischen Verbindungen (~ 4%<sup>2)</sup>), Metallmethylenen (~ 15%<sup>2)</sup>) und Ammoniumcarbonat (15%<sup>2)</sup>) bestehen. Genauere Aussagen über die Struktur der «Erdalkalicycarbonyle» lassen sich nicht machen, nochzumal die sich bei der Aufklärung der «Alkalicycarbonyle» als nützlich erwiesene RÖNTGEN-Strukturanalyse [10] bei den «Erdalkalicycarbonylen» nicht zum Ziele führt, da die Produkte vollkommen röntgenamorph sind.

Herrn Dr. E. A. C. LUCKEN danke ich für die E. P. R.-Messungen, Herrn Dr. K. NOACK für die IR.-Aufnahmen und Herrn R. DUFAUX für seine experimentelle Mitarbeit.

### Experimenteller Teil

*Ausgangsmaterialien:* Handelsübliches Kohlenmonoxid wurde bei 70° mit Hilfe eines nicht vollständig reduzierten BTS-Katalysators<sup>4)</sup> von Sauerstoff, Eisenpentacarbonyl und Wasserstoff befreit. Kohlendioxid und Wasser wurden anschliessend durch Leiten des Gases durch Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphorpentoxid entfernt.

Calcium<sup>5)</sup>, Strontium<sup>6)</sup> und Barium<sup>7)</sup> wurden unter Petroläther durch Abschaben von ihrer Oxydschicht befreit und ohne Destillation zur Reaktion gebracht. Die Reinigung und Trocknung von Ammoniak erfolgte durch Vorkondensation über Natrium.

Alle Operationen wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

1. *Bestimmung des Metallgehaltes der ammoniakalischen Erdalkalimetall-Lösungen.* In einem 500-ml-Dreihalskolben, welcher einen mit Quecksilber gedichteten Rührer, einen CLAISEN-Aufsatz mit Gaseinleitungsrohr und ein geeignet gebogenes Kölbchen mit Ammoniumchlorid sowie einen weiteren CLAISEN-Aufsatz mit Verbindung zu einem Quecksilber-Überdruckventil und zu einer quecksilbergefüllten Gasbürette trug, wurden die Erdalkalimetalle in je 300 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Den Reaktionskolben kühlte man dauernd in einem Kohlendioxid-Aceton-Bad von -80°. Nach Schliessen des Zugangs zum Überdruckventil wurde durch vorsichtiges Drehen des Vorratskölbchens das Ammoniumchlorid unter lebhaftem Rühren langsam in die blauen Metall-Lösungen eingeworfen. Der freiwerdende Wasserstoff wurde mit der Gasbürette gemessen.

1,2751 g (31,81 mg-Atome) Ca ergeben 648,7 ml H<sub>2</sub> (0°, 760 Torr) = 91,0% Ca.

1,4320 g (16,34 mg-Atome) Sr ergeben 320,0 ml H<sub>2</sub> (0°, 760 Torr) = 87,4% Sr.

1,7916 g (13,04 mg-Atome) Ba ergeben 252,3 ml H<sub>2</sub> (0°, 760 Torr) = 86,3% Ba.

2. *Die Umsetzung der Erdalkalimetall-Lösungen mit Kohlenmonoxid* fand in der oben beschriebenen Apparatur statt. Dazu wurde lediglich die Gasbürette mit der Kohlenmonoxid-Reinigungsapparat verbunden und mit Kohlenmonoxid gefüllt. Nach Abkühlen des Reaktionskolbens auf -80° mit CO<sub>2</sub>-Aceton wurde der Hahn zwischen der Kohlenmonoxid-gefüllten Bürette und der Lösung eines Erdalkalimetalls in flüssigem Ammoniak geöffnet. Die Lösung, welche lebhaft gerührt wurde, absorbierte solange Kohlenmonoxid, bis die blaue Farbe verschwunden war. Die Ergebnisse der Absorptionmessungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Umsetzung von Erdalkalilösungen mit CO*

Metallmenge g <sup>8)</sup>	CO Theorie ml <sup>9)</sup>	CO absorbiert		Reaktionsprodukt	
		ml <sup>10)</sup>	(% C) <sup>9)</sup>	g	(% Ausbeute) <sup>11)</sup>
Ca	1,9146	2141,0	1408	(65,7)	4,9853 (98,7)
Sr	2,3561	1199,8	819	(68,2)	4,337 (98,6)
Ba	0,9018	341,2	226,0	(66,2)	1,461 (99,3)

Nach beendeter Kohlenmonoxidabsorption liess man nach Wegnehmen der Kühlung das Ammoniak abdestillieren und pumpte restliches Lösungsmittel bei 10<sup>-2</sup> Torr ab. Der hartbrockige Rückstand wurde im Stickstoffgegenstrom pulverisiert und erneut evakuiert. Sodann führte man das Pulver mit Hilfe der früher beschriebenen Methode zum Umfällen pyrophorer Produkte [5] in kleinere Kölbchen um und bestimmte das Gewicht (Ergebnisse s. Tab. 3).

A. *Alkalische Hydrolyse.* Dazu versetzte man eine Suspension der Reaktionsprodukte in Petroläther tropfenweise mit Wasser. In den erhaltenen Lösungen bestimmte man:

<sup>4)</sup> BTS-Katalysator der BADISCHEN ANILIN & SODA FABRIK A. G.

<sup>5)</sup> Calcium 99,9% «FLUKA».

<sup>6)</sup> Strontium *purum* «FLUKA».

<sup>7)</sup> Barium 99,5% «FLUKA».

<sup>8)</sup> Umgerechnet nach den Ergebnissen von 1.

<sup>9)</sup> Nach Gleichung (1).

<sup>10)</sup> Umgerechnet auf Normalbedingungen unter Berücksichtigung des NH<sub>3</sub>-Dampfdruckes.

<sup>11)</sup> Bezogen auf M(CO)<sub>2</sub>.

a) die Metallkationen gravimetrisch nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure als Oxalat (Ca) bzw. als Sulfat (Sr, Ba).

Metallgehalt gef. % (ber. für  $M(\text{CO})_2$  %) Ca 40,5 (41,71); Sr 60,6 (61,03); Ba 69,7 (71,03)

b) Glykolsäure colorimetrisch mit Schwefelsäure/Chromotropsäure [11]. Die ausfallenden Metallsulfate wurden vorher abgefrittet.

c) Kohlendioxid durch Ansäuern der Hydrolyselösung mit verdünnter Schwefelsäure und Absorbieren des Gases in 0,1N NaOH.

d) Hexahydroxybenzol, wie früher beschrieben [12] durch Neutralisieren der Hydrolyselösung mit 50-proz. Essigsäure und Abfritten des nach Rühren an der Luft entstehenden roten Barium- bzw. Strontiumniederschlags. Im Falle des Calciumproduktes wurde der Hydrolyselösung Bariumchlorid zugesetzt.

e) 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol nach WIELAND [13]. Dazu wurden die sauren Hydrolyselösungen durch Zusatz von Zinkstaub reduziert. In den resultierenden farblosen Lösungen oxydierte man nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat alle reduzierenden Substanzen mit 0,1N Jodlösungen. Das beim darauffolgenden Ansäuern dieser Lösungen vom entstandenen 2,5-Dihydroxybenzochinon-(1,4) in Freiheit gesetzte Jod (2 At. J entsprechen 1 Mol 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol) wurde mit 0,1N Thiosulfatlösung titriert.

Qualitativ wurde Tetrahydroxybenzol durch Elektronenspinresonanz-Untersuchungen, entsprechend den Messungen am «Kaliumcarbonyl» [14], nachgewiesen.

f) Harnstoff als Dixanthryl-harnstoff [15]. Dazu wurde die Hydrolyselösung mit 20-proz. Essigsäure genau neutralisiert. Nach Zugabe des gleichen Volumens an Eisessig versetzte man mit 20 ml einer 10-proz. methanolischen Xanthhyrollösung. Der ausgefallene Niederschlag wurde nach 30 Min. abgefrittet, mit Pentan zur Entfernung überschüssigen Xanthydrols und mit Wasser zur Entfernung von Essigsäure gewaschen und 10 Min. bei 110° getrocknet.

Qualitativ wurde Harnstoff durch HOFMANN'schen Abbau zu Hydrazin in Gegenwart von Salicylaldehyd nachgewiesen [16].

g) Methanol: Nach Abdestillieren aus den Hydrolyselösungen zusammen mit Wasser wurde im Destillat Methanol nach Oxydation zu Formaldehyd mit Chromotropsäure/Schwefelsäure [17] sowie gas-chromatographisch mit einer mit Polyäthylenglykol gefüllten Säule bei 72° mit Hilfe des Gerätes der Fa. PERKIN-ELMER Nr. 216 nachgewiesen. Der Methanolgehalt des Destillates wurde gas-chromatographisch mit Hilfe von Vergleichslösungen abgeschätzt. Die Minimalmenge an Methanol betrug bei 1,5160 g Einwaage «Bariumcarbonyl» 0,075 g (entspr. 15% C)<sup>2</sup>). Die Werte für die Strontium- und Calciumverbindungen liegen in derselben Größenordnung.

h) Glycin und weitere organische Substanzen durch Papierchromatographie. Dazu wurden die Hydrolyselösungen mit 10-proz. Schwefelsäure neutralisiert. Nach Abfiltrieren der Erdalkalisulfate destillierte man alles Wasser des Filtrates. Die zurückbleibende zähe Flüssigkeit wurde papierchromatographisch auf WHATMAN-Papier Nr. 1 untersucht. Die angegebenen Substanzen wurden durch Vergleich mit mitlaufenden reinen Produkten identifiziert.

*Glycin* (Entwickler Ninhydrin).

Laufmittel: Essigester/Eisessig/Wasser (3:1:1) [18], Rf: 0,31<sub>g</sub>.

Äthanol/Ammoniak/Wasser (80:5:15) [19], Rf: 0,25.

*n*-Propanol/2N-Ammoniak (70:30) [20], Rf: 0,32.

*Alanin*, Laufmittel wie oben, Rf: 0,37; 0,42; 0,40.

*Zuckeralkohole* (Entwickler Vanillin/Perchlorsäure) [21].

Laufmittel: Butanol/Essigsäure/Wasser (5:1:2) [22], Rf: 0,22<sub>5</sub>; 0,36<sub>g</sub>.

Butanol/Äthanol/Wasser (4:1:5) [22], Rf: 0,07; 0,20<sub>g</sub>.

Die niedrigen Rf-Werte sprechen für höhermolekulare Zuckeralkohole wie Xylit (Rf: 0,21 bzw. 0,07), Arabit (Rf: 0,23 bzw. 0,10). Eine genaue Identifizierung gelang der kleinen Rf-Werte wegen nicht.

*Carbonsäuren* (Entwickler Glucose/Anilin [23] bzw. Universalindikator). Es wurden Flecke mit folgenden Rf-Werten gefunden:

Laufmittel: Äthanol/Ammoniak/Wasser (80:5:15), Rf: 0,02; 0,08; 0,27; 0,48; 0,53; 0,69;

Essigester/Eisessig/Wasser (3:1:1), Rf: 0,21; 0,3; 0,56; 0,61<sub>g</sub>; 0,69; 0,77,

*n*-Propanol/Ammoniak (7:3), Rf: 0,21<sub>g</sub>; 0,37; 0,44; 0,48.

Nachgewiesen sind somit Glykolsäure (Rf: 0,48; 0,56; 0,37), Ameisensäure (Rf: 0,53; —; 0,48) und Diglykolsäure (Rf: 0,27; 0,62; 0,21).

Alle anderen Carbonsäuren konnten nicht aufgeklärt werden.

B. *Saure Hydrolyse*: Die «Erdalkalicycarbonyle» wurden in einem Tropftrichter mit seitlicher Stickstoffzufuhr in Petroläther suspendiert und die Suspensionen in verdünnte Schwefelsäure eingetropfelt. Nach Abtrennen der Petrolätherphase filtrierte man von den ausgefallenen Erdalkalisulfaten ab. Glyoxal wies man mit *o*-Aminophenol in Gegenwart von Calciumoxid [24] nach; seine quantitative Bestimmung erfolgte nach dem «Sulfitverfahren» von SCHULEK & MAROS [25].

C. *Umsetzung mit Ammoniumchlorid in Ammoniak*. In der unter 1 beschriebenen Apparatur wurden aus bestimmten Mengen der Erdalkalimetalle deren «Carbonyle» dargestellt. Unter lebhaftem Rühren der ammoniakalischen Suspensionen der Produkte gab man einen Überschuss an festem Ammoniumchlorid zu. Nach Abdestillieren des Ammoniaks wurde der Rückstand in einer SOXHLET-Apparatur mit Dioxan extrahiert. Einengen des Dioxanextraktes ergab Glykolamid (Smp. 117°, Misch-Smp. mit reinem Glykolamid 117°) in folgenden Ausbeuten:

2,1471 g Ca ergaben 0,211 g Glykolamid (8 % C)<sup>2</sup>;

4,1801 g Ba ergaben 0,131 g Glykolamid (7,5% C)<sup>2</sup>.

Guanidin, welches als Pikrat nachgewiesen werden sollte, konnte in keinem Falle gefunden werden.

D. *Luftoxydation*. Dazu leitete man durch eine Suspension der «Erdalkalicycarbonyle» in trockenem Petroläther unter Rühren mit einem Magnetrührer 6 Std. einen langsamen Strom getrockneter Luft. Anschliessend wurde der Petroläther im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde gewogen und mit Wasser versetzt. Die nach Neutralisation der Hydrolyselösungen verbleibenden Metalloxalat-Niederschläge wurden bestimmt. Es ergaben die «Carbonyle» aus 2,6450 g Ca 0,1484 g Oxalsäure (3,8% C)<sup>2</sup>, aus 2,916 g Sr 0,0651 g Oxalsäure (3,2% C)<sup>2</sup> und aus 3,998 g Ba 0,0885 g Oxalsäure (4,4% C)<sup>2</sup>.

E. *Halogenierung*. Eine genau gewogene Menge «luftoxydierter Erdalkalicycarbonyle» wurde in einem bekannten Volumen trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und mit einem Überschuss einer Lösung bekannten Gehaltes von Brom oder Jod in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach 12stündigem Rühren wurde der Halogenverbrauch durch Rücktitration bestimmt. 1,1145 g «oxydiertes Bariumcarbonyl» verbrauchten 0,135 g Jod.

*IR.-Spektren*. Die Substanzen wurden unter Stickstoff mit Kaliumbromid vermischt und ohne Schutzatmosphäre mit einem PERKIN-ELMER-Gerät mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit Mod. 221 vermessen.

Nachstehend die wichtigsten Absorptionsbanden in  $\text{cm}^{-1}$ . Es bedeuten: *vw* sehr schwache, *w* schwache, *m* mittelstarke, *s* starke Banden, *vs* sehr starke Absorption, *br* breite Bande, *sh* Bandenschulter.

«Bariumcarbonyl»: 3450 *vw*, 3350 *vw*, 2920 *w*, 2800 *w*, 2160 *vs*, 1960 *vw*, 1560 *vs*, 1420 *m*, 1300 *w*, 1160 *sh*, 1130 *vs*, 920 *w*, 620 *w*.

«Bariumcarbonyl», 2 Stunden auf 250° erhitzt: Alle Banden wie oben, lediglich 2160 verschwunden, dafür 1970 *vs*.

«Strontiumcarbonyl»: Alle Banden wie oben, lediglich 2160 *m*.

«Calciumcarbonyl»: Alle Banden wie oben, lediglich 2160 *w*.

Kaliumglykolat: 3450 *br*, 2920 *w*, 1560 *vs*, 1400 *m*, 1080 *s*.

#### SUMMARY

The alkaline earth metals in liquid ammonia react with carbon monoxide to form the so-called 'alkaline earth metal carbonyls'. These products which according to older literature are formulated as  $\text{M}(\text{CO})_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) contain only 65–70% of the expected amount of carbon monoxide. As can be seen from the nitrogen content of the compounds the solvent ammonia participates in the reaction. By hydrolysis leading to a variety of compounds it is demonstrated that the 'alkaline earth metal carbonyls' are mixtures of substances such as metal acetylenediolates, metal methoxides, and

ammonium carbonate. These mixtures are different from the 'alkali carbonyls' as for instance can be seen from the low acetylenediolate content of the 'alkaline earth metal carbonyls'.

Cyanamid European Research Institute  
Cologne/Genf

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. G. PEARSON, *Nature* **131**, 166 (1933).
- [2] M. G. ROEDERER, *Bull. Soc. chim. France* **35**, 715 (1906).
- [3] A. GUNTZ & R. C. MENTREL, *Bull. Soc. chim. France* **29**, 585 (1903).
- [4] W. L. JOLLY, *Progress in Inorganic Chemistry* **1**, 235 (1959).
- [5] W. BÜCHNER, *Helv.* **46**, 2111 (1963).
- [6] W. BÜCHNER, *Helv.* **48**, 1229 (1965).
- [7] E. JACOB, Dissertation 1963, Technische Hochschule Stuttgart.
- [8] I. M. KOLTHOFF & V. A. STENGER, «Volumetric Analysis», Vol. II, S. 280, Interscience Publishers Inc., New York.
- [9] W. LÜTTKE, DMS-Karte Nr. 0004 7/60.
- [10] E. WEISS & W. BÜCHNER, *Helv.* **46**, 1121 (1963); *Z. anorg. allg. Chem.* **330**, 251 (1964); *Chem. Ber.* **98**, 126 (1965).
- [11] P. FLEURY, J. COURTOIS & R. PERLÈS, *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta* **36/37**, 863 (1951).
- [12] W. BÜCHNER & E. WEISS, *Helv.* **47**, 1415 (1964).
- [13] H. WIELAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **43**, 715 (1910).
- [14] W. BÜCHNER & E. A. C. LUCKEN, *Helv.* **47**, 2113 (1964).
- [15] R. W. KISER, M. D. SHETLAR & G. D. JOHNSON, *Analyt. Chemistry* **33**, 314 (1961).
- [16] F. FEIGL, J. R. AMARAL & V. GENTIL, *Mikrochim. Acta* **1957**, 726.
- [17] E. EEGRIWE, *Mikrochim. Acta* **2**, 329 (1937).
- [18] J. E. LÖFFLER & E. H. REICHL, *Mikrochim. Acta* **1953**, 79.
- [19] R. I. CHEFTEL, R. MUNIER & M. MACHEBOEUF, *Bull. Soc. Chim. biol.* **35**, 1085 (1953).
- [20] J. R. HOWE, *J. Chromatography* **3**, 389 (1960).
- [21] P. GODIN, *Nature (London)* **174**, 134 (1954).
- [22] L. HOUGH, *Nature (London)* **165**, 400 (1950).
- [23] F. CRAMER, «*Papierchromatographie*», S. 156, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [24] F. FEIGL & D. GOLDSTEIN, *Z. analyt. Chem.* **163**, 30 (1958).
- [25] E. SCHULEK & L. MAROS, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **19**, 473 (1959).

### 107. Synthesen von Chinoxalin-Derivaten<sup>1)</sup>

von H. Zellner und G. Zellner

(25. V. 65)

Der Erinnerung an unseren verstorbenen Freund und Kollegen STEFAN HÖLZEL gewidmet

In einer mit PAILER und PRUCKMAYR durchgeführten Arbeit wurde über 3-Benzyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-one (weiter auch kurz als «Chinoxalone» bezeichnet) berichtet, die am Stickstoff 1 durch basische Reste substituiert waren [1]. Auf Grund der Ergebnisse der pharmakologischen Untersuchungen dieser Substanzen erschien die Fortsetzung der Bearbeitung dieser Körperklasse in drei Richtungen interessant.

<sup>1)</sup> Vorgetragen an der Somerversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft am 25. September 1965 in Genf; veröffentlicht gemäss besonderem Beschluss des Redaktionskomitees.