

## WALTER HIEBER und ROBERT WIESBOECK

### Reaktionen des Kobalttetracarbonyls mit verschiedenartigen Basen, V<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 17. März 1958)

Die Primärprodukte der Reaktion des Kobalttetracarbonyls mit Nitrilen, die Hexanitril-kobalt(II)-bis-[tetracarbonyl-kobaltate]  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{R}\cdot\text{CN})_6][\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_4]_2$ , sind gegenüber den Verbindungen mit hexakoordinierten aminhaltigen Kobalt(II)-Kationen durch erheblich geringere Stabilität ausgezeichnet. Unter partieller Abspaltung der Liganden gehen sie in nitrilärmere Typen über; mit Malonitril tritt Zerfall unter Abscheidung von Kobaltricarbonyl und metallischem Kobalt ein. — Die Reaktionen mit O-Basen, Ketonen wie Acetophenon, Benzophenon und Benzil, führen zu Verbindungen mit nur  $1/2$  bzw.  $1/4$  Mol. Keton am zweiwertigen Metallatom,  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_{1/2}]^{2\oplus}$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_{1/4}]^{2\oplus}$  und  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_{1/4}]^{2\oplus}$ , die schon weitgehend unpolare Struktur aufweisen. Letzten Endes handelt es sich hierbei um ein durch den Einbau des Ketons stabilisiertes Kobalt(II)-tetracarbonylkobaltat, das an sich nicht existiert. Auch mit Dioxan erhält man eine Verbindung ähnlichen Typs mit  $1/2$  Mol. cycl. Äther/ $\text{Co}^{\text{II}}$ .

Entsprechend den Reaktionen des Kobaltcarbonyls mit Aminen, die nach den Ergebnissen der voranstehenden Abhandlung im allgemeinen zu Tetracarbonylkobaltaten mit Kobalt(II)-Kationen vom Hexammintyp führen, bilden sich auch mit *Nitrilen* primär salzartig gebaute Verbindungen mit *Kobalt(II)-hexanitril-Kation*, wie sie sonst — in wäßrigen oder alkoholischen Lösungen — nicht auftreten. Während nun die rote *Hexaacetonitril-Verbindung* nach früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> bereits oberhalb etwa  $-10^\circ$  unter partieller Abspaltung der Liganden in Typen mit 1–2 Moll. Nitril/ $\text{Co}^{\text{II}}$  zerfällt<sup>3)</sup>, gelingt es leicht, die bei der lebhaft verlaufenden Reaktion mit *Benzonitril* entstehende schwarzrote Hexabenzonitril-Verbindung  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  zu fassen. Der Ersatz der Methyl- gegen die Phenylgruppe wirkt bathochrom. Erst bei gewöhnlicher Temperatur geht der Komplex unter teilweiser Nitrilabspaltung in die fast schwarze nitrilärmere Substanz (1–2 Moll. Nitril/ $\text{Co}^{\text{II}}$ ) über. Deren in Aceton zunächst nur geringe *Leitfähigkeit* nimmt infolge Solvolyse langsam zu bis zu einem Endwert, der derjenigen des Kobalt(II)-carbonylkobaltats in Aceton (mit den Ionen  $[\text{Co}(\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_n]^{2\oplus}$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ ) entspricht. Das Nitril wird also infolge Solvolyse abgedrängt.

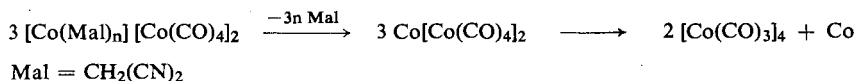
Bemerkenswerterweise gelingt es bei der Reaktion des *Malonitrils* mit Kobaltcarbonyl nicht, eine definierte Carbonylverbindung mit dem Dinitril-Kation zu fassen.

<sup>1)</sup> 88. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 87. Mitteil.: W. HIEBER und R. WIESBOECK, Chem. Ber. **91**, 1146 [1958], vorstehend.

<sup>2)</sup> W. HIEBER und J. SEDLMEIER, Chem. Ber. **87**, 26 [1954].

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu die Strukturformel: W. HIEBER, J. SEDLMEIER und W. ABECK, Chem. Ber. **86**, 705 [1953]; vgl. jedoch die folgende Abhandlung.

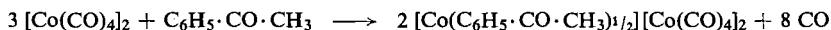
Primär hat man es bei dieser Umsetzung in Benzol-Lösung mit dem üblichen Reaktionsverlauf zu tun, wie sich daraus ergibt, daß hernach fast  $\frac{1}{3}$  des Gesamtkobalts als Sulfid gefällt und dementsprechend 1.33 CO/Co entwickelt werden. Beim Eindunsten der Reaktionslösung spaltet sich jedoch das Dinitril vollkommen ab, und man erhält reines, schwarzes Tricarbonyl neben metallischem Kobalt, dessen Bildung wie bei der Reaktion mit überschüssigem Anilin<sup>1)</sup> durch Zersetzung des nicht existenzfähigen Kobalt(II)-carbonylkobaltats zu erklären ist:



Die Instabilität der intermediär anzunehmenden ionogenen Dinitril-Verbindung ist wohl sterisch zu deuten. Im Gegensatz zu 1.2- und 1.3-Diaminen, die leicht zu cyclisch gebauten Komplexen führen, ist beim Malonitril eine Ringbildung mit dem Metallatom infolge der linearen Anordnung der CH<sub>2</sub>-C≡N-Gruppen nicht möglich.

Auch *Kobaltcarbonylquecksilber* reagiert mit Nitrilen wie Kobaltcarbonyl unter Abscheidung von Quecksilber<sup>4)</sup>.

Von besonderem Interesse erscheint schließlich die Untersuchung von *Reaktionen des Kobaltcarbonyls mit O-Basen*, die im allgemeinen nicht als Komplexliganden in Schwermetallkationen auftreten. Die Reaktionen mit *Ketonen* verlaufen grundsätzlich im Sinne der üblichen Valenzdisproportionierung, jedoch werden viel weniger als 6 Moll. Keton pro Atom Kobalt(II) gebunden. Mit *Acetophenon* entsteht z. B. eine Verbindung mit nur  $\frac{1}{2}$  Mol. Keton pro Kobalt(II)-Atom:



Der Verlauf der Reaktion wurde wie üblich durch quantitative Bestimmung des freierwerdenden Kohlenoxyds sowie durch Fällung des kationisch formulierten Kobalts mit Sulfid kontrolliert. Die Substanz zeigt in frisch bereiteter Aceton-Lösung nur sehr geringe Leitfähigkeit, eine ausgeprägt salzartige Struktur — im Sinne der aus formalen Gründen zunächst verwendeten ionogenen Schreibweise — kann ihr daher kaum mehr zugeschrieben werden. Nach früheren Darlegungen<sup>5)</sup> existiert kein Kobalt(II)-bis-[tetracarbonyl-kobaltat], Co[Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, ohne stabilisierende Komplexliganden, analog dem sehr charakteristischen Kobaltcarbonylquecksilber. Man kann annehmen, daß das Acetophenon lediglich als Stabilisator dieser an sich instabilen Kobalt(II)-Verbindung fungiert. Ein reiner mehrkerniger Molekülkomplex mit CO-Brücken zwischen den Kobaltatomen<sup>3)</sup> liegt indessen nach den IR-spektroskopischen Untersuchungen nicht vor.

Analogen Verhältnissen begegnet man bei dem in Eigenschaften und Aussehen der Acetophenon-Verbindung sehr ähnlichen Reaktionsprodukt mit *Benzophenon*. Dieses kristallisiert sogar nur mehr mit  $\frac{1}{4}$  Mol. Keton pro Kobalt(II)-Atom, entspr. [Co(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>1/4</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>; der Einbau von nur  $\frac{1}{4}$  Mol. Benzophenon/Co<sup>II</sup> ist möglicherweise räumlich, infolge Ersatz der Methyl- durch die Phenylgruppe, zu erklären.

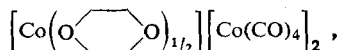
4) W. HIEBER und R. BREU, Chem. Ber. 90, 1260 [1957].

5) l. c.<sup>3)</sup>, S. 703.

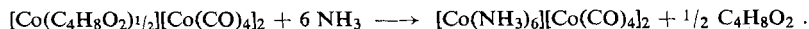
Auch die Reaktion des Kobaltcarbonyls mit *Benzil* ist in diesem Sinne zu deuten; sie führt wie beim Benzophenon zu einer Verbindung mit nur  $1/4$  Mol. Diketon pro Atom Kobalt(II), entspr.  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_{1/4}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .

Wie schon früher an Isonitrilen und Phosphinen<sup>4)</sup> beobachtet, sind von vergleichbaren Alkyl- und Aryl-Verbindungen letztere durch größere Reaktionsfähigkeit gegenüber Metallcarbonylen ausgezeichnet. Demgemäß gelingt es auch bei Reaktionen des Kobaltcarbonyls mit *aliphatischen Ketonen* nicht mehr, ketonhaltige Verbindungen zu fassen. Zwar wird primär die nach dem üblichen Reaktionsverlauf zu erwartende Menge Kohlenoxyd, 1.33 CO/Co, frei und  $1/3$  des Gesamtkobalts ist als Sulfid nachweisbar, doch ist es nicht möglich, durch Eindunsten der Reaktionslösung eine ketonhaltige Verbindung zu isolieren. Mit *Aceton* tritt hierbei vollständiger Zerfall unter Kohlenoxydentbindung und Metallabscheidung<sup>2)</sup> ein, während bei der Reaktion des *Diacetyls* infolge der einsetzenden Polymerisation desselben lediglich eine zähe, tiefrote Masse entsteht.

Eine weitere Gruppe von O-Basen, die mit Kobaltcarbonyl im Sinne der Valenzdisproportionierung reagieren, sind *cyclische Äther*. Während mit *Tetrahydrofuran* — wie mit Aceton — der übliche Reaktionsverlauf bereits früher<sup>2)</sup> nachgewiesen wurde, ohne daß eine definierte Verbindung isoliert werden konnte, führt die Umsetzung mit Dioxan zum schwarzen, kristallinen Kobalt(II)-bis-[tetracarbonyl-kobaltat(−I)],



mit  $1/2$  Mol. Dioxan/Co<sup>II</sup>. Gemäß ihrer geringen Leitfähigkeit in Aceton und Löslichkeit in unpolaren Solvenzien ist die Substanz kaum mehr als „Salz“ anzusprechen; jedoch ist die ionogene Struktur bereits präformiert. Denn bei der Reaktion mit Ammoniak entsteht unter Ersatz des Dioxans gegen 6 Moll. Ammoniak das orange-farbene Hexamin-kobalt(II)-bis-[tetracarbonyl-kobaltat]:



Auch die beschriebenen ketonhaltigen Carbonylkobaltate reagieren in gleicher Weise mit Ammoniak und Aminen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir verbindlichst für ihre wertvolle Unterstützung. Ebenso danken wir der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen (Rhein), für ihre Unterstützung und für die Überlassung von Ausgangsmaterial.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Reaktionen mit Nitrilen

#### 1. Reaktion mit Benzonitril

Löst man 221.0 mg (0.646 mMol) Kobalttetracarbonyl in 3 ccm Benzonitril, so setzt die Reaktion bei  $-10^\circ$  ein. Nach etwa 3 Stdn. ist die Gasentwicklung beendet; um vollständige Umsetzung zu erreichen, wird noch kurz auf  $30^\circ$  erwärmt und anschließend das entwickelte Kohlenoxyd, 38.4 ccm, entspr. 1.32 CO/Co (ber. 1.33), abgepumpt. Überschüss. Benzonitril

wird von der rotbraunen Reaktionslösung in der Kälte i. Vak. abgezogen, die zurückbleibenden, fast schwarzen Kristalle mit gekühltem Petroläther digeriert und bei  $-10^\circ$  i. Hochvak. getrocknet. Die Substanz ist gut löslich in Aceton und Methanol (Solvolyse! s. u.), äußerst luftempfindlich, und wird oberhalb  $-5^\circ$  infolge teilweiser Abspaltung von Benzotrinitril, das an den Gefäßwänden als gelblicher, öligler Beschlag erscheint, klebrig. Gef. 33.5% des Gesamtkobalts als  $\text{Co}^{2+}$  (Sulfidfällung).

Zur *Analyse* der bei  $-10^\circ$  isolierten Verbindung wurde die Substanz bei der angegebenen Temperatur in eine Glasampulle gefüllt, eingeschmolzen und zur Wägung gebracht.

$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (1019.6) Ber. Co 17.33 CO 21.99 Gef. Co 17.63 CO 21.90

Leitfähigkeit: 16.9 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton;  $\nu = 1206 \text{ l/Mol}$ ;  $\kappa = 167 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mu = 192 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ .

Die Leitfähigkeit in Aceton steigt von einem Anfangswert ( $\mu = 160 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ ) stetig an, bis etwa  $\mu = 190 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ . Dies erklärt sich durch *Solvolyse* unter Ersatz des Nitrils durch Aceton, so daß schließlich die Leitfähigkeit des Hexa-aceton-kobalt(II)-Salzes vorliegt.

*Analyse* der bei Zimmertemperatur beständigen benzonitrilärmeren Verbindung:

$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN})_{1.9}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (596.5) Ber. Co 29.61 C 42.80 H 1.60 N 4.46  
Gef. Co 29.79 C 39.43 H 1.59 N 4.53

Leitfähigkeit: 20.6 mg Subst. in 20 ccm Aceton;  $\nu = 700 \text{ l/Mol}$ ; „Anfangswert“  $\kappa = 131 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mu = 91.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ . Im Verlauf von etwa 3 Stdn. stellt sich wieder die Leitfähigkeit des Hexa-aceton-Komplexes ein.

## 2. Reaktion mit Malonitril

Beim Versetzen einer Lösung von 216.6 mg (0.633 mMol) Kobalttetracarbyl in 3 ccm Benzol mit 87 mg (2.5 · 0.633 mMol) Malonitril beobachtet man oberhalb  $-5^\circ$  lebhaftes Gasentwicklung, und nach etwa 3 Stdn. können 32.4 ccm CO, entspr. 1.14 CO/Co, abgepumpt werden. Das Reaktionsgemisch wird bei  $-10^\circ$  i. Hochvak. eingedunstet und mit gekühltem Äther von überschüss. Malonitril befreit. Wie die Analyse ergab, besteht der Rückstand aus Kobalttricarbyl neben metallischem Kobalt. Alle Versuche, bei tieferen Temperaturen aus der Reaktionslösung eine malonitrilhaltige Verbindung zu isolieren, verliefen ergebnislos.

## B. Reaktionen mit Ketonen und Dioxan

### 1. Reaktion mit Acetophenon

169 mg (0.495 mMol) Kobalttetracarbyl wurden in 2 ccm Petroläther gelöst und mit 2 ccm Acetophenon zur Umsetzung gebracht. Die Reaktion trat bei etwa  $5^\circ$  ein, und nach 2 Tagen konnten 24.3 ccm CO, entspr. 1.10 CO/Co, abgepumpt werden. Die abgeschiedenen Kristalle wurden mehrmals mit gekühltem Petroläther gewaschen und i. Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknet. Im Filtrat konnte noch nichtumgesetztes Kobalttetracarbyl festgestellt werden.

Wie sich aus weiteren Versuchen gezeigt hat, bewirkt auch ein größerer Überschuß von Acetophenon keinen quantitativen Ablauf der Reaktion. Auch beim Erwärmen auf  $30-40^\circ$  erfolgt kein vollständiger Umsatz, da bei dieser Temperatur bereits Zersetzungsprodukte wie Kobalttricarbyl auftreten. Die abgeschiedenen, schwarzbraunen Kristalle sind gut löslich in Aceton und Methanol, unlöslich in Wasser. An der Luft tritt sofort Zersetzung ein; unter Stickstoff wird im Verlauf einiger Tage Acetophenon wieder abgespalten.

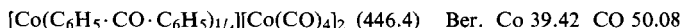
Zur *Analyse* wurde die Substanz in konz. Ammoniak und Perhydrol zersetzt.

$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_{1.2}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (460.9) Ber. Co 38.35 CO 48.60  
Gef. Co 38.30 CO 48.44

Leitfähigkeit der frisch bereiteten Lösung: 8.0 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton;  $\nu = 1152$  l/Mol;  $\kappa = 41 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 46 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

### 2. Reaktion mit Benzophenon

1 g Benzophenon wird in 3 ccm Benzol gelöst und mit 236.3 mg (0.694 mMol) Kobalttetracarbonyl versetzt. Die bei  $5^\circ$  einsetzende Reaktion entwickelt innerhalb von 2 Tagen 34.8 ccm CO, entspr. 1.11 CO/Co. Gleichzeitig kommt es zur Abscheidung braunschwarzer Kristalle, die nach mehrmaligem Waschen mit Äther i. Hochvak. getrocknet werden. Die Verbindung verhält sich wie die vorhergehende. Verd. Säure greift infolge des hydrophoben Verhaltens der Substanz verhältnismäßig langsam an; hierbei tritt Geruch nach Kobaltcarbonylwasserstoff auf. Mit Natriumsulfid werden 34.8 % des Gesamtkobalts gefällt.

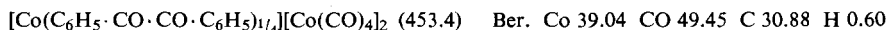


Gef. Co 39.07 CO 49.48

### 3. Reaktion mit Benzil

267.4 mg (0.781 mMol) Kobalttetracarbonyl wurden zu einer Lösung von 0.5 g Benzil in 5 ccm Benzol gegeben und auf  $20-30^\circ$  erwärmt; oberhalb  $0^\circ$  trat lebhaft Gasentwicklung ein. Die nach 1 Tag entbundene Gasmenge betrug 44.9 ccm CO, entspr. 1.28 CO/Co. Aus der rotbraunen Lösung schied sich im Verlauf von mehreren Tagen dunkle Kristalle ab, die zur Entfernung überschüss. Benzils gründlich mit gekühltem Äther gewaschen und schließlich i. Hochvak. getrocknet wurden. Unterm Mikroskop rechteckige, blauschwarze Kristalle. Die Verbindung verhält sich im übrigen wie die vorhergehenden.

350 mg der Verbindung wurden in 150 ccm Aceton/Petroläther (1:5) gelöst und Ammoniak eingeleitet. Dabei entfärbte sich die dunkle Lösung nach wenigen Minuten unter Abscheidung von 380 mg orangefarbenem Hexamin-kobalt(II)-bis-[tetracarbonyl-kobaltat]; die Umsetzung unter Ersatz des Benzils gegen 6 Moll. Ammoniak verläuft somit quantitativ.



Gef. Co 39.03 CO 48.70 C 31.57 H 0.69

Leitfähigkeit: 8.2 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton;  $\nu = 1106$  l/Mol;  $\kappa = 45 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 50 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

### 4. Reaktion mit Diacetyl

Etwa 2 ccm Diacetyl werden eingefroren, mit 212.4 mg (0.622 mMol) Kobalttetracarbonyl versetzt und langsam erwärmt. Bei Zimmertemperatur setzt die Reaktion mit lebhafter Gasentwicklung ein, und nach mehreren Stunden ist aus dem roten Reaktionsgemisch infolge Polymerisation des Diacetyls eine dicke, sirupöse Masse entstanden. Bei der Umsetzung werden 35.5 ccm CO, entspr. 1.26 CO/Co, frei. Nach Zusatz von 50 ccm Wasser/Aceton (1:1) können mit Natriumsulfid 34.2 % des Gesamtkobalts als CoS gefällt werden. Versuche, die Verbindung aus dem sirupösen Reaktionsgemisch zu isolieren, verliefen ergebnislos.

### 5. Reaktion mit Dioxan

Versetzt man 218.8 mg (0.641 mMol) Kobalttetracarbonyl mit 3 ccm Dioxan, so beobachtet man bereits bei  $-5^\circ$  eine lebhaft Gasentwicklung. Die dunkelbraune Lösung hellt sich während der Umsetzung etwas auf, und gleichzeitig kommt es zur Abscheidung dunkler Kristalle. Läuft die Reaktion — oberhalb  $25^\circ$  — zu schnell, so scheidet sich meist ein braunes Öl ab, das nur mehr schwer zur Kristallisation gebracht werden kann. Die in feinen, schwarzen Kristallen abgeschiedene Substanz wird abfiltriert, gründlich mit gekühltem Äther gewaschen und i. Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknet. Sie ist wie die Benzil-Verbindung luftempfindlich, löslich in Aceton und Methanol (langsame Solvolyse!), unlöslich in Wasser. Gef. 30.6 % des Gesamtkobalts als CoS.

Löst man 280 mg der Verbindung in Petroläther/Aceton (1:1) und leitet Ammoniak ein, so scheiden sich 310 mg orangefarbenes Hexammin-kobalt(II)-bis-[tetracarbonyl-kobaltat] ab; die Umsetzung unter Ersatz des Dioxans gegen 6 Moll. Ammoniak verläuft somit quantitativ.

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1/2}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (444.9) Ber. Co 39.71 CO 50.33 C 26.96 H 0.90  
Gef. Co 39.62 CO 49.71 C 26.49 H 0.47

Leitfähigkeit der frisch bereiteten Lösung: 7.9 mg Subst. in 20.4 ccm Aceton;  $\nu = 1148$  l/Mol;  $\kappa = 51 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 59 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

OTTO VOHLER

## IR-Absorptionsmessungen an verschiedenartigen Kobaltcarbonyl-Verbindungen<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 17. März 1958)

Auf Grund des Vergleichs von IR-aktiven C—O-Valenzschwingungsfrequenzen verschiedenartiger Kobaltcarbonyl-Verbindungen werden echte Substitutionsprodukte vom Typ  $(\text{OC})_3\text{Co} \cdot \text{RC}_2\text{R}' \cdot \text{Co}(\text{CO})_3$  und ionogene Tetracarbonyl-kobaltate eindeutig unterschieden. Die weniger stabilen Reaktionsprodukte von Kobaltcarbonyl mit Ketonen und Nitrilen stellen Übergangsglieder dar, in denen die ionogene Struktur präformiert ist.

Nachdem Elektronenbeugungs- und Röntgenuntersuchungen an Metallcarbonylen auf Grund der beobachteten Verkürzung des Metall-Kohlenstoff-Abstandes auf einen beträchtlichen Anteil einer mesomeren Doppelbindungsstruktur an der Me—C-Bindung schließen ließen, wurden in letzter Zeit Messungen dielektrischer, magnetochemischer und spektroskopischer Eigenschaften der Metallcarbonyle zur Klärung ihrer Struktur herangezogen<sup>2)</sup>. Die Infrarot- und Raman-Spektroskopie gestatten bei relativ einfach gebauten Molekülen die Ausrechnung von Bindungskraftkonstanten, durch deren Vergleich wichtige Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse gewonnen werden. Die mittels des Matrizenkalküls erhaltenen Valenzkraftkonstanten der Me—C- und C—O-Bindung stellen ein unmittelbares Maß für das Gewicht einer mesomeren  $\text{Me} \rightleftharpoons \text{C}=\text{O} \rangle$ -Struktur dar, deren Anteil um so größer wird, je höher das Zentralmetall formal negativ aufgeladen ist.

Indessen führen derartige Modellrechnungen nur bei genauer Kenntnis der Abmessungen einer Molekel zur exakten Ermittlung ihrer Kraftkonstanten, so daß es

<sup>1)</sup> 89. Mitteil. über Metallcarbonyle (von W. HIEBER und Mitarbb.). — 88. Mitteil.: W. HIEBER und R. WIESBOECK, Chem. Ber. **91**, 1156 [1958], vorstehend.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 232 [1956], und die dort zit. Lit.; W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].