

WOLFGANG BECK und ROBERT E. NITZSCHMANN

Notiz über Methylkobalttetracarbonyl

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 12. März 1964)

Methylkobalttetracarbonyl wurde erstmals von W. HIEBER, O. VOHLER und G. BRAUN aus Methyljodid und Natriumtetracarbonylkobaltat(-I) dargestellt¹⁾. Dabei wurde bei der thermischen Zersetzung von $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ in der *Gasphase* Aceton beobachtet, das IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte^{1,2)}.

Demgegenüber berichteten L. MARKÓ, G. BOR und Mitarbeiter³⁾, daß die in einer *Lösung* von CH_3J und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ auftretende Bande bei 1720/cm stets dem Acetylkobalttetracarbonyl zuzuordnen sei. Das für dessen Bildung gemäß



benötigte Kohlenoxid kann dabei durch partielle Zersetzung von Methylkobalttetracarbonyl geliefert werden.

Diese sich widersprechenden Angaben veranlaßten uns, dieses System, sowie insbesondere die Zersetzung von $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ erneut zu untersuchen. Dazu wurde eine Lösung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Diäthyläther sowie in Tetrahydrofuran bei 0° mit CH_3J umgesetzt. Nach 10 Min. wurde auf -30° abgekühlt und das Lösungsmittel abkondensiert¹⁾. Schon in diesem *kobaltfreien* Kondensat konnte in beiden Fällen nicht nur IR-spektroskopisch, sondern auch gaschromatographisch eindeutig *Aceton* festgestellt werden. Dieses wurde nach der gaschromatographischen Fraktionierung auch als 2.4-Dinitrophenylhydrazon (Schmp. 126°) identifiziert. Dementsprechend bildet sich *Diäthylketon*, wenn man Äthyljodid anstelle von Methyljodid mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ umsetzt. Ebenso läßt sich Aceton bei der thermischen Zersetzung (bei 20°) des reinen Methylkobalttetracarbonyls⁴⁾ nachweisen. Im Rückstand werden dabei wechselnde Mengen von Kobalttetracarbonyl, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, und Kobalttriacarbonyl, $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$, beobachtet.

Leitet man dagegen *Kohlenmonoxid* (bei 0°) in ein Gemisch von $\text{CH}_3\text{J}/\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Diäthyläther ein, so läßt sich nach dem Abziehen des Lösungsmittels (bei -30°) im Kondensat kein Aceton mehr nachweisen. Die Bildung von Aceton wird durch Kohlenmonoxid, das mit $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ nach (1) zu $\text{CH}_3\text{COCO}(\text{CO})_4$ reagiert^{5,3)}, zurückgedrängt. Acetylkobalttetracarbonyl, das direkt auch aus Acetylchlorid und Natriumtetracarbonylkobaltat(-I) zugänglich ist, geht im Vakuum unter Entbindung von CO wieder in die Methylverbindung über. So läßt sich beim Abpumpen von $\text{CH}_3\text{COCO}(\text{CO})_4$ (aus CH_3COCl und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$) in eine IR-Gasküvette bei 20° stets nur Methylkobalttetracarbonyl nachweisen. Wie Methyl- und Acetylmanganpentacarbonyl⁶⁾ lassen sich somit auch Methyl- und Acetylkobalttetracarbonyl — abhängig vom CO-Partialdruck — ineinander überführen.

1) Z. Naturforsch. **13b**, 192 [1958].

2) W. HIEBER, W. BECK und E. LINDNER, Z. Naturforsch. **16b**, 229 [1961].

3) L. MARKÓ, G. BOR, G. ALMÁSY und P. SZABÓ, Brennstoff-Chem. **44**, 184 [1963].

4) Reines $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ zeigte keine IR-Banden bei 1720/cm.

5) R. F. HECK und D. S. BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1097 [1961]; **85**, 1220 [1963].

6) F. CALDERAZZO und F. A. COTTON, Inorg. Chem. **1**, 30 [1962] und die dort zit. Lit.

Das IR-Spektrum des gasf. $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ wurde im Bereich der C—O-Valenzschwingungen nochmals vermessen und stimmt gut mit den von O. VOHLER⁷⁾ und L. MARKÓ, G. BOR und Mitarbb.³⁾ angegebenen Werten überein.

Die im längerwelligen Gebiet auftretenden Banden bei 565, 551 und 485/cm werden Co—C—O-Deformationsschwingungen, die Absorption bei 381/cm wird einer Co—C-Valenzschwingung zugeordnet (Tab.).

IR-Absorptionsfrequenzen von $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ (gasförmig)

$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	Intensität	Zuordnung
2115.5 R	}	$\nu(\text{C—O}) (A_1)$
2110.5 Q		
2104.0 P		
2051.5 R	}	$\nu(\text{C—O}) (A_1)$
2046.0 Q		
2037.0 P, R		
2031.5 Q	}	$\nu(\text{C—O}) (E)$
2026.5 P		
1999.5 R	}	$\nu(^{13}\text{C—O}) (A_1)$
1993.5 Q		
1988.5 P		
1975.0 R	}	$\nu(^{13}\text{C—O}) (E)$
1971.0 Q		
1967.0 P		
565	sh	$\delta\text{Co—C—O}$
551	ss	$\delta\text{Co—C—O}$
485	s	$\delta\text{Co—C—O}$
381	m	$\nu\text{Co—(C—O)}$

Experimentelles

Sämtliche Versuche wurden in sorgfältig gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zum gaschromatographischen Nachweis von Aceton wurde ein Fraktometer 116 der Firma Perkin-Elmer & Co. mit einer K-Säule (Polyäthylen auf Cellith) und Helium als Trägergas verwendet.

Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer Doppelstrahlspektrometer Mod. 21 mit LiF- bzw. CsBr-Optik aufgenommen.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER danken wir herzlich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für die Unterstützung durch Institutsmittel.

⁷⁾ O. VOHLER, Techn. Hochschule München 1957, unveröffentlicht.