

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 16. Mitteilung: A. VON WARTBURG, M. KUHN & H. LICHTI, *Helv.* **47**, 1203 (1964).
 [2] R. CHATTERJEE & D. K. DATTA, *Indian J. Physiol. allied Sci.* **4**, 61 (1950).
 [3] R. CHATTERJEE & S. K. MUKERJEE, *Indian J. Physiol. allied Sci.* **4**, 7 (1950).
 [4] R. CHATTERJEE & S. C. CHAKRAVARTI, *J. Amer. pharmac. Assoc.* **41**, 415 (1952).
 [5] J. L. HARTWELL & A. W. SCHRECKER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* **15**, 130–133 (1958), Springer-Verlag, Wien.
 [6] 11. Mitteilung dieser Reihe: E. SCHREIER, *Helv.* **46**, 75 (1963).
 [7] J. L. HARTWELL & A. W. SCHRECKER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2909 (1951).
 [8] M. KUHN & A. VON WARTBURG, *Experientia* **19**, 391 (1963); J. RENZ, M. KUHN & A. VON WARTBURG, *Liebigs Ann. Chem.* (1964), im Druck.
 [9] A. W. SCHRECKER, M. M. TRAIL & J. L. HARTWELL, *J. org. Chemistry* **21**, 292 (1956).
 [10] J. L. HARTWELL & A. W. SCHRECKER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* **15**, 83–166 (1958).
 [11] R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, *Experientia* **12**, 81 (1956).
 [12] K. FREUDENBERG & K. WEINGES, *Tetrahedron* **15**, 115 (1961).
 [13] W. GERRARD & M. F. LAPPERT, *Chem. Reviews* **58**, 1081 (1958); T. G. BONNER & N. M. SAVILLE, *J. chem. Soc.* **1960**, 2851.
 [14] W. GERRARD & M. F. LAPPERT, *J. chem. Soc.* **1952**, 1486; T. G. BONNER, E. J. BOURNE & S. McNALLY, *ibid.* **1960**, 2929; R. D. YOUSSEFYEH & Y. MAZUR, *Tetrahedron Letters* **1962**, 1287.
 [15] R. A. HEACOCK, O. HUTZINGER, B. D. SCOTT, J. W. DALY & B. WITKOP, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1825 (1963).
 [16] M. KARPLUS & D. H. ANDERSON, *J. chem. Physics* **30**, 6 (1959); M. KARPLUS, *ibid.* **30**, 11 (1959); H. CONROY, *Advances org. Chemistry* **11**, 311 (1960); M. KARPLUS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).
 [17] A. W. SCHRECKER & J. L. HARTWELL, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 752 (1954).
 [18] W. J. GENSLE, F. JOHNSON & D. B. SLOAN, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6074 (1960).
 [19] J. HINE, *Reaktivität und Mechanismus*, S. 113ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1960.
 [20] P. A. LEVENE & A. ROTHEN, *J. biol. Chemistry* **127**, 237 (1939).
 [21] E. MÜLLER & W. RUNDEL, *Angew. Chem.* **70**, 105 (1958).
 [22] W. BORSCHKE & J. NIEMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **494**, 126 (1932).
 [23] A. W. SCHRECKER, J. L. HARTWELL & W. C. ALFORD, *J. org. Chemistry* **21**, 288 (1956).
 [24] H. BREDERECK, F. EFFENBERGER & G. SIMCHEN, *Angew. Chem.* **73**, 493 (1961).

166. Über die isomeren Dikobaltoctacarbonyle.

III [1]¹). Infrarotspektren von Dikobaltoctacarbonyl, Quecksilber- und Cadmiumkobaltcarbonyl bis 300 cm⁻¹ und die Struktur des brückenlosen Dikobaltoctacarbonyls

von K. Noack

(19. VI. 64)

Einleitung. – Kürzlich konnte gezeigt werden [1] [2] [3], dass Dikobaltoctacarbonyl in Lösung in zwei isomeren Formen existiert. Die eine hat dieselbe Struktur mit 2 Carbonylbrücken wie die Molekel im Kristall (I) [4], in der anderen (II) sind die beiden Kobaltatome nur durch eine Metall-Metall-Bindung verbunden. Dies wurde einerseits aus Änderungen des Infrarotspektrums mit der Temperatur im

¹) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1563.

Bereich der Carbonylbanden [2], andererseits durch den Vergleich der Spektren von binuclearen substituierten Kobaltcarbonylen, mit und ohne Carbonylbrücken [3] abgeleitet. Die Enthalpiedifferenz der beiden Isomeren wurde zu 1,3 Kcal/Mol bestimmt [1].

Obwohl über die *Existenz* einer Form ohne Carbonylbrücken kein Zweifel besteht, ist die *Struktur* dieser Form noch nicht endgültig geklärt. Wir haben die grosse Ähnlichkeit des Spektrums von II im Bereich der Carbonylschwingungen mit dem des Quecksilberkobaltcarbonyls (III) hervorgehoben und daraus auf eine analoge Struktur mit D_{3d} -Symmetrie geschlossen. BOR machte dagegen darauf aufmerksam [3], dass II eine schwache Bande bei 2106 cm^{-1} besitzt, die einer vollsymmetrischen Schwingung zugeordnet werden müsse [5], aber nur in einer Molekel geringerer Symmetrie als D_{3d} infrarotaktiv sein könne, und schlägt daher eine Struktur mit C_{2v} -Symmetrie vor.

Zur weiteren Untersuchung dieser Frage soll nun über Messungen der Infrarotabsorption des Dikobaltoctacarbonyls bis 300 cm^{-1} bei verschiedenen Temperaturen berichtet und das Spektrum mit denjenigen des Quecksilber- und des Cadmiumkobaltcarbonyls verglichen werden.

Experimentelles. – *Infrarotspektren.* Die früher beschriebene Kühlkuvette [2] wurde für Messungen bis 300 cm^{-1} innen mit CsBr-Fenstern, aussen mit Fenstern aus 0,25 mm starker Polyäthylfolie versehen, die dem Atmosphärendruck gut standhielten. Im späteren Verlauf der Untersuchung wurden sie jedoch durch CsJ-Fenster ersetzt. Die Temperatur konnte allein durch Regelung des N_2 -Stromes mit einem Mikrometerdosierventil der Firma LEYBOLD'S NACHF., Köln, über mehrere Stunden auf $\pm 0,5^\circ$ konstant gehalten werden. Die Schichtdicke der Kuvette betrug etwa 3 mm. Als Lösungsmittel wurden Heptan oder Pentan verwendet. Die Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer Modell 112 mit Cäsiumbromidprisma aufgenommen. Die Eichung erfolgte mit Wasserdampflinien, und zur Messung wurde das Gerät mit getrockneter Luft gespült. Die Genauigkeit der Frequenzen ist $\pm 1\text{ cm}^{-1}$. Für jede Temperatur musste neben dem Spektrum der Lösung die I_0 -Linie mit dem reinen Lösungsmittel sowie die Null-Linie ($I = 0$) aufgenommen werden. Da die Null-Linie stark mit der Temperatur variierte, wurde zu ihrer Registrierung der Strahlengang zwischen der Lichtquelle und der Kühlkuvette unterbrochen, um die Temperaturstrahlung der kalten Kuvette mit zu erfassen. Die Auswertung der Spektren erfolgte in üblicher Weise durch Ausmessen und Ausrechnen der $\log(I_0/I)$ -Werte und Umzeichnen.

Neben den Spektren in Lösung wurden auch die Spektren der untersuchten Substanzen in Nujol gemessen. Das in Lösung recht lichtempfindliche Quecksilberkobaltcarbonyl wurde durch ein Siliciumfilter vor sichtbarer Strahlung geschützt.

Substanzen. Dikobaltoctacarbonyl verdanken wir der INTERNATIONAL NICKEL (MOND) COMPANY LTD. Es wurde durch Sublimation bei Zimmertemperatur im Vakuum gereinigt.

Quecksilber- und Cadmiumkobaltcarbonyl wurden nach der von HIEBER u. Mitarb. [6] angegebenen Vorschrift dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion. – Die Genauigkeit der Reproduzierbarkeit der Extinktionswerte sind bei den Messungen mit der Kühlkuvette infolge des recht grossen Störpegels nur etwa $\pm 10\%$. Daher war die Auswertung der Intensitätsänderungen mit der Temperatur schwieriger als bei den Carbonylbanden [2]. Besonders störend ist jedoch, dass bei Zimmertemperatur die Banden sich zum Teil stark überlappen und daher für manche eine Intensitätsbestimmung recht ungenau wird. Die Intensitäten der in Fig. 1 nur als Schultern erscheinenden Banden bei 550 , 515 , 395 und 367 cm^{-1} wurden durch graphische Trennung näherungsweise bestimmt. Ihre Zuordnung zur Form I auf Grund des Temperatureinflusses ist dem-

gemäss weniger sicher. Das Spektrum der festen Substanz in Nujol stützt jedoch die in Tab. 1 gegebene Zuordnung (siehe weiter unten).

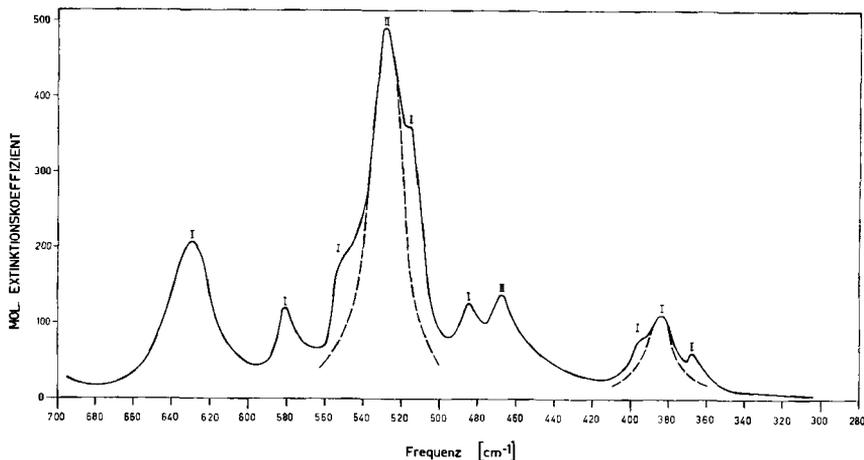


Fig. 1. Infrarotspektrum von Dikobaltoctacarbonyl bei Zimmertemperatur in Heptan

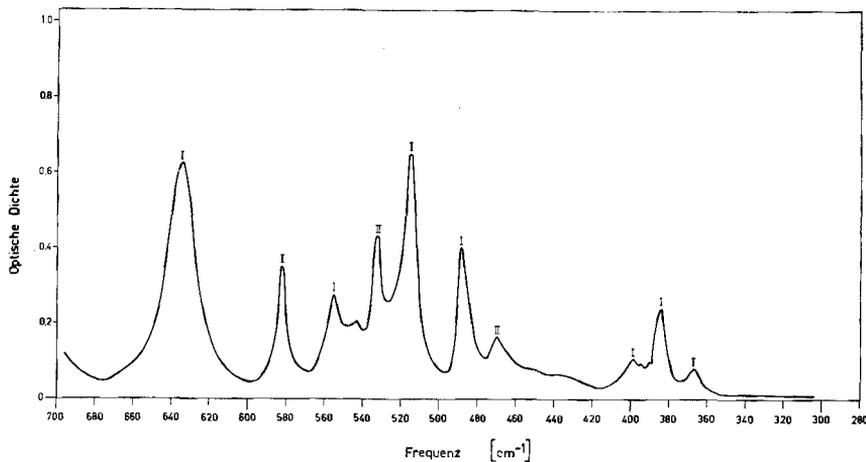


Fig. 2. Infrarotspektrum von Dikobaltoctacarbonyl bei -80° in Heptan

Es wurden insgesamt 18 Spektren mit verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen zwischen $+30^{\circ}$ und -80° aufgenommen. Innerhalb eines jeden Spektrums wurden die relativen Intensitäten, bezogen auf die Banden bei 626 cm^{-1} und 465 cm^{-1} , bestimmt. Wenn die Intensität der Bezugsbande mit fallender Temperatur zunimmt (d. h. die Bande zur Form I gehört), dann sollten alle ebenfalls zu I gehörenden Banden eine *konstante* relative Intensität haben; die relativen Intensitäten der zu II gehörenden Banden sollten mit fallender Temperatur *abnehmen*. Entsprechendes gilt für eine Bezugsbande von II: Banden von II haben eine *konstante* relative Intensität, Banden von I haben eine mit fallender

Temperatur *anstiegende* relative Intensität. Die Intensitätsänderungen sollten proportional $1/T$ sein. Nach Auftragen der relativen Intensitäten jeder Bande gegen $1/T$ war es an Hand der Neigung der Geraden der kleinsten Abweichungsquadrate möglich, über die Zugehörigkeit der einzelnen Banden zu I bzw. II zu entscheiden (Tab. 1).

Tabelle 1. *Frequenzen und maximale Extinktionskoeffizienten (bei 25°) von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Heptanlösung*

| Form I | | Form II | |
|----------------------------------|------------------------------|--------------|-------------------|
| ν_{\max} [cm ⁻¹] | ϵ_{\max} [l/Mol.cm] | ν_{\max} | ϵ_{\max} |
| 626 | 205 | | |
| 579 | 120 | | |
| ~550 sh | ~180 | | |
| 515 sh | 360 | 529 | 490 |
| 483 | 125 | | |
| 395 sh | ~ 80 | 465 | 140 |
| 384 | 110 | | |
| 367 | 60 | | |

Die Spektren von Quecksilber- und Cadmiumkobaltcarbonyl (Fig. 3 u. 4) wurden bei Zimmertemperatur in Heptanlösung aufgenommen. In Tabelle 2 sind die Frequenzen und Extinktionskoeffizienten, der Vollständigkeit halber auch im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen, angegeben. Die ν_{CO} -Frequenzen von III stimmen sehr gut mit den von BOR & MARKO [7] gemessenen überein. Die Banden bei 2063 cm⁻¹ und die bei 2081 cm⁻¹ in IV sind nur als schwache Schultern erkennbar.

Tabelle 2. *Frequenzen und maximale Extinktionskoeffizienten von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Cd}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ in Heptanlösung*

| $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ | | $\text{Cd}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ | |
|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| ν_{\max} [cm ⁻¹] | ϵ_{\max} [l/Mol.cm] | ν [cm ⁻¹] | ϵ [l/Mol.cm] |
| 2091 | 160 | ~2081 sh | ~100 |
| 2072 | 12500 | 2071 | 11500 |
| 2063 sh | ~500 | 2063 sh | ~400 |
| 2021 | 2200 | 2016 | 2500 |
| 2007 | 16500 | 1995 | 15500 |
| 1964 | 250 | 1953 | 300 |
| 547 | 750 | 550 | 1050 |
| 533 | 1380 | 538 | 1000 |
| 494 | 185 | 510 | 230 |
| 476 | 385 | 488 | 170 |
| 411 | 75 | 418 | 70 |
| 366 | 30 | 365 | 30 |

(sh = Schulter)

Nach RÖNTGEN-Strukturuntersuchungen [4] besitzt die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Molekel im Kristall zwei Carbonylbrücken und sechs endständige Carbonylgruppen. Die Struktur ist der für das $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ angenommenen [8] sehr ähnlich, nur dass unter Erhaltung der Geometrie eine Carbonylgruppe des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ durch eine gebogene Co-Co-

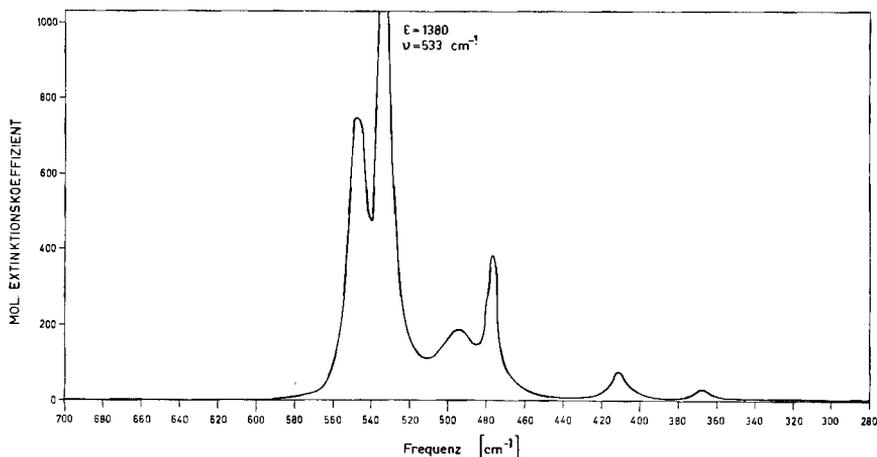


Fig. 3. Infrarotspektrum von Quecksilberkobaltcarbonyl in Heptan

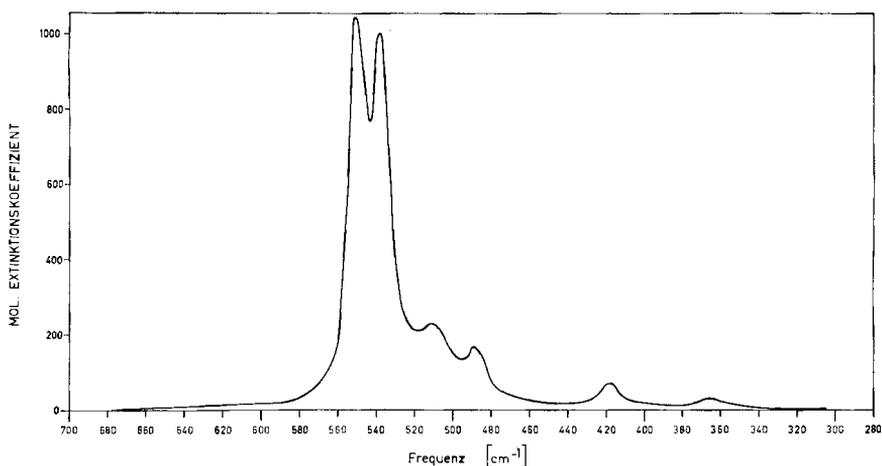


Fig. 4. Infrarotspektrum von Cadmiumkobaltcarbonyl in Heptan

Bindung ersetzt ist. Dadurch wird die D_{3d} -Symmetrie des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ auf C_{2v} erniedrigt.

In Tabelle 3 sind die Auswahlregeln für die infrarotaktiven Schwingungen dieses Modells zusammengestellt. Von den insgesamt 38 Schwingungen sollten 28 in den untersuchten Spektralbereich von 4000 bis 300 cm^{-1} fallen; 7 davon sind Carbonylvalenzschwingungen im Bereich von $2100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. Weiterhin enthält Tabelle 3 die Auswahlregeln für die beiden Strukturvorschläge von II mit C_{2v} und D_{3d} -Symmetrie (vgl. Fig. 5). Für III und die analoge Cadmiumverbindung IV ist die D_{3d} -Symmetrie durch Untersuchung des RAMAN-Spektrums gesichert [9]. Im Bereich bis 300 cm^{-1} sind die Auswahlregeln für II (D_{3d} -Modell), III und IV die gleichen. III und IV besitzen nur einige niedrige Frequenzen ($< 300\text{ cm}^{-1}$) mehr als II. Im Bereich oberhalb 300 cm^{-1} sind 3 Carbonylvalenz- und insgesamt

7 weitere Schwingungen zu erwarten. Die Gesamtzahl der Normalschwingungen von I und dem C_{2v} -Modell von II ist die gleiche, wenn sie sich auch anders auf die Rassen verteilen.

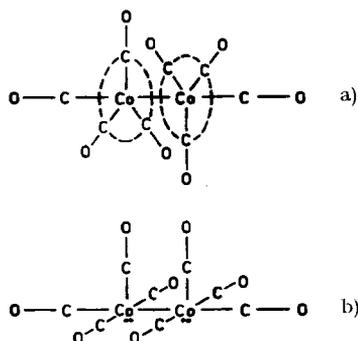


Fig. 5. a) D_{3d} -Modell, b) C_{2v} -Modell von II

Tabelle 3. Infrarotaktive Frequenzen für die verschiedenen Modelle von $Co_2(CO)_8$

| | | | |
|--|----|------------------------|---------------------------------------|
| <i>Form I mit zwei Carbonylbrücken, C_{2v}-Symmetrie</i> | | | |
| ν_{CO} , endständige CO-Gruppen | 5 | ($2A_1, B_1, 2B_2$) | hohe Frequenzen |
| ν_{CO} , Brücken CO-Gruppen | 2 | (A_1, B_1) | |
| ν_{Co-C} | 7 | ($3A_1, B_1, 3B_2$) | mittlere Frequenzen 300–800 cm^{-1} |
| δ_{CO} | 14 | ($6A_1, 4B_1, 4B_2$) | |
| Deformationsschwingungen des Skelettes unter 300 cm^{-1} . Insgesamt infrarotaktiv = 38; nur 10 A_2 -Schwingungen sind infrarotinaktiv, alle 48 Schwingungen sind RAMAN-aktiv. | | | |
| <i>Form II ohne Carbonylbrücken, C_{2v}-Symmetrie</i> | | | |
| ν_{CO} | 7 | ($3A_1, 3B_1, B_2$) | hohe Frequenzen |
| ν_{Co-C} | 7 | ($3A_1, 3B_1, B_2$) | mittlere Frequenzen 300–800 cm^{-1} |
| δ_{CO} | 14 | ($6A_1, 6B_1, 2B_2$) | |
| ν_{Co-Co} , Deformations- und Torsionschwingungen des Skelettes unter 300 cm^{-1} | | | |
| <i>Form II ohne Carbonylbrücken, D_{3d}-Symmetrie</i> | | | |
| ν_{CO} | 3 | ($2A_{2u}, E_u$) | hohe Frequenzen |
| ν_{Co-C} | 3 | ($2A_{2u}, E_u$) | mittlere Frequenzen 300–800 cm^{-1} |
| δ_{CO} | 4 | ($A_{2u}, 3E_u$) | |
| Deformations- und Torsionschwingungen des Skelettes unter 300 cm^{-1} . III und IV haben die gleichen Auswahlregeln für die hohen und mittleren Frequenzen [9]. | | | |

Die beobachteten Spektren von III und IV (Fig. 3 u. 4) sind im CsBr-Bereich ebenso wie im Gebiet der Carbonylvalenzschwingungen einander ausserordentlich ähnlich. Im CsBr-Bereich sind jeweils 6 Banden zu sehen, von denen keine mit einer RAMAN-Linie zusammenfällt. Dies bestätigt erneut die schon auf Grund des RAMAN-Spektrums und der infrarotaktiven Carbonylvalenzschwingungen abgeleitete Struktur mit D_{3d} -Symmetrie [7] [9].

Im Spektrum von $Co_2(CO)_8$ in Nujol fehlen die im Lösungsspektrum vorhandenen und der Form II zugeordneten Banden bei 529 und 465 cm^{-1} . Alle anderen in Lösung beobachteten Banden sind auch im Nujolspektrum mit geringen Verschiebungen vorhanden. Die in Lösung bei 30° nur als Schultern sichtbaren bei 550, 515, 395 und

367 cm^{-1} sind im Nujolspektrum gut getrennt. Dies stützt ihre vom Temperatureffekt allein nicht sehr sichere Zuordnung zu Form I. Die in Lösung bei 626 cm^{-1} erscheinende Bande ist in Nujol nach 655 cm^{-1} verschoben. Dazu erscheint eine neue mittlerer Intensität bei 450 cm^{-1} . Das Nujolspektrum ist auf Grund der RÖNTGEN-Strukturanalyse als dasjenige der Form I mit Carbonylbrücken anzusprechen.

Das aus dem Temperatureffekt für II abgeleitete Spektrum zeigt im CsBr-Bereich nur 2 Banden (Tab. 1, Fig. 1 u. 2). Dieses bandenarme Spektrum ist eher im Einklang mit dem D_{3d} - als mit dem C_{2v} -Modell (2 beobachtete und 7 erwartete Banden für D_{3d} gegen 21 für C_{2v} . Für I sind von 21 erwarteten Banden immerhin 8 beobachtet, wenn man die nur bei tiefer Temperatur bei 545 cm^{-1} sichtbare nicht dazu rechnet. Man darf allerdings nicht vergessen, dass bei der höheren Temperatur, bei der II in der grösseren Konzentration vorliegt, starke Überlappungen mit den Banden von I auftreten, so dass besonders in der Gegend von 510 bis 550 cm^{-1} und um 380 cm^{-1} noch schwache unbeobachtete Banden versteckt sein könnten. Bei tiefer Temperatur nehmen zwar die Halbwertsbreiten ab und damit die Trennung der Banden zu, aber gleichzeitig vermindert sich auch die Konzentration von II.

Die Ähnlichkeit der Spektren von II mit III bzw. IV ist im CsBr-Bereich nicht so deutlich wie im Bereich der Carbonylschwingungen. Dies ist jedoch verständlich, da Kopplungseffekte bei den in dem Gebiet von 700–300 cm^{-1} auftretenden Deformationsschwingungen eine viel grössere Rolle spielen als bei den CO-Valenzschwingungen.

Wenn man die Argumente für die D_{3d} -Struktur anerkennt, dann müssen die schwachen Banden von II im Carbonylvalenzschwingungsgebiet als Isotopenbanden oder Kombinationsschwingungen angesprochen werden. Für die in III und IV mit fast der gleichen Intensität auftretenden schwachen Banden ist sowieso nur diese Erklärung möglich.

Die Bande an der niederfrequenten Seite des Carbonylkomplexes kann ihrer Frequenz und Intensität nach bei allen drei Verbindungen einer ^{13}C -O-Schwingung zugeordnet werden. Diejenige an der hochfrequenten Seite stellt wohl, wie aus Tabelle 4 hervorgeht, eine Kombination mit einer tiefliegenden Frequenz bei 70 oder 85 cm^{-1} dar. Die Extinktionskoeffizienten von II in Tabelle 4 sind aus [10] entnommen. Da die dort angegebenen an einem Gemisch von ca. 50% I und II gemessen sind, wurden diese Werte für Tabelle 4 einfach mit 2 multipliziert. Man erhält so natürlich nur ungefähre Grössen, die aber doch einen Vergleich mit III und IV erlauben.

Tabelle 4. Vergleich des ν_{CO} -Bereiches von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (II), $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Cd}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

| $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ | | | $\text{Cd}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ | | | $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (II) | | |
|---------------------------------------|-------|--------------|---------------------------------------|-------|--------------|---------------------------------|-------|--------------|
| ϵ | ν | $A\nu$ | ϵ | ν | $A\nu$ | ϵ | ν | $A\nu$ |
| 160 | 2091 | 19 } 70 } 84 | ~100 | 2081 | 10 } 65 } 86 | ~150 | 2106 | 37 } 75 } 84 |
| 12500 | 2072 | | 11500 | 2071 | | ~12000 | 2069 | |
| 2200 | 2001 | | 2500 | 2016 | | ~8000 | 2031 | |
| 16500 | 2007 | 43 | 15500 | 1995 | 42 | ~13000 | 2022 | 31 |
| ~250 | 1964 | | ~300 | 1953 | | ~800 | 1991 | |

Diese Zuordnungen besagen jedoch nicht, dass bei anderen Verbindungen nicht auch schwache *Grunds*chwingungen im selben Bereich erscheinen können, wie es BOR für eine Reihe anderer Kobaltverbindungen hat nachweisen können [5], und wie es kürzlich auch für Mangan- und Rheniumcarbonylhalogenide gezeigt wurde [11]. Andererseits treten auch in vielen anderen Metallcarbonylen ähnliche schwache *Kombinationsbanden* auf, so im $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [12], $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [13], $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ [14], die Extinktionskoeffizienten bis zu 100 haben.

Eine genaue Betrachtung der Spektren im Carbonylgebiet von I + II bei verschiedener Temperatur zeigt, dass bei 2059 cm^{-1} noch eine mittelstarke ($\epsilon \sim 1000$), der Form II zugehörige Bande steckt, die in dem in [2] reproduzierten Spektrum von einer geringen Verunreinigung mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ überdeckt war²⁾. Wenn diese Bande als Grundschiwingung angesehen wird, wären im Carbonylgebiet zu viele Banden für die Struktur mit D_{3d} -Symmetrie und die Molekel sollte vielleicht doch eine geringere Symmetrie besitzen. Wie Tabelle 3 zeigt, sind für die C_{2v} -Struktur 7 Carbonylbanden zu erwarten. Da jedoch nur 3 (bzw. 4) starke Banden beobachtet sind, wären in diesem Fall einige der schwachen Banden, die oben als Kombination oder ^{13}C -O-Banden gedeutet wurden, als Grundschiwingungsbanden zu identifizieren. Nun beobachtet man jedoch auch in den Spektren von III und IV an der niedrigfrequenten Seite der starken Bande bei 2071 cm^{-1} in beiden Verbindungen bei 2063 cm^{-1} eine deutliche Schulter mit einem ϵ von etwa 500. Diese ist auf dem in [7] veröffentlichten Spektrum ebenfalls deutlich zu sehen.

Der Strukturvorschlag von II mit D_{3d} -Symmetrie basierte auf der grossen Ähnlichkeit der Spektren von II und III bzw. IV im Carbonylgebiet, die sich nun sogar auf die Bande bei 2059 bzw. 2063 cm^{-1} erstreckt. Benutzt man die Bande bei 2059 cm^{-1} in II als Argument gegen die D_{3d} -Struktur, so stellt man damit auch die D_{3d} -Struktur von III und IV in Frage. Solange daher die Herkunft der Schulter bei 2063 cm^{-1} in III und IV nicht geklärt ist, sind die Argumente für die D_{3d} -Struktur von II nicht überzeugend widerlegt, durch die hier mitgeteilten langwelligen Spektren jedoch bestätigt.

Eine endgültige Entscheidung zwischen der hier vorgeschlagenen Struktur der carbonylbrückenfreien Form II mit einem Symmetriezentrum und einer solchen mit niedrigerer Symmetrie wäre mit Hilfe eines RAMAN-Spektrums des Kobaltoctacarbonyls möglich, denn bei der ersteren sollten keine Koinzidenzen von infrarot- und RAMAN-aktiven Banden auftreten. Dieses aufzunehmen ist jedoch wegen der intensiven Farbe der Substanz mit grossen Schwierigkeiten verbunden, und man würde zunächst, wie beim Infrarotspektrum, in Lösung die Spektren von I und II zusammen erhalten und müsste mit Hilfe des Temperatureffektes die Banden zuordnen. Es sollte jedoch möglich sein, eine Lösung unter CO-Druck über Zimmertemperatur hinaus zu erwärmen und so das Gleichgewicht zugunsten der Form II zu verschieben.

Der INTERNATIONAL NICKEL (MOND) COMPANY LTD. danken wir für die Überlassung des Kobaltcarbonyls und Fr. HÖFLINGER bin ich zu Dank verpflichtet für Hilfe bei der Aufnahme der Spektren und Anfertigung der Präparate.

²⁾ Ich bin Herrn Dr. G. BOR, Veszprem, dankbar, mich auf diesen Punkt aufmerksam gemacht zu haben.

SUMMARY

The study of the temperature effect on the infrared absorption of dicobaltoctacarbonyl, which has led to the discovery of a non bridged isomer, has been extended to 300 cm⁻¹. In the spectrum of the non bridged form only two bands have been found in the range from 700 to 300 cm⁻¹, as compared with 8 for the bridged form. This is taken as further evidence that the non bridged isomer has a structure with *D*_{3d}-symmetry. For comparison the spectra of mercury and cadmium cobaltcarbonyl were also measured and found in agreement with the previously established structure.

Cyanamid European Research Institute,
Cologne/Genf

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Teil II: K. NOACK, *Helv.* 47, 1064 (1964).
 [2] K. NOACK, *Spectrochim. Acta* 19, 1925 (1963); gilt als Teil I der Serie.
 [3] G. BOR, *Spectrochim. Acta* 19, 2065 (1963).
 [4] D. S. MILLS & G. ROBINSON, *Proc. Chem. Soc.* 157 (1959); G. G. SUMNER, H. P. KLUG & L. E. ALEXANDER, *Acta cryst.* 17, 732 (1964).
 [5] G. BOR, *Spectrochim. Acta* 19, 1209 (1963).
 [6] W. HIEBER, E. O. FISCHER & E. BÖCKLY, *Z. anorg. allgem. Chem.* 269, 308 (1952).
 [7] G. BOR & L. MARKÓ, *Spectrochim. Acta* 16, 1105 (1960).
 [8] H. M. POWELL & R. V. G. EWENS, *J. chem. Soc. (London)* 1939, 286.
 [9] H. STAMMREICH, K. KAWAI & O. SALA, *J. chem. Physics* 35, 2175 (1961).
 [10] K. NOACK, *Helv.* 45, 1847 (1962).
 [11] M. A. EL-SAYED & H. D. KAESZ, *J. mol. Spectroscopy* 9, 310 (1962).
 [12] L. H. JONES, *J. chem. Physics* 28, 1215 (1958).
 [13] W. F. EDGELL, W. E. WILSON & R. SUMMITT, *Spectrochim. Acta* 19, 863 (1963); L. H. JONES & R. S. McDOWELL, *ibid.* 20, 248 (1964).
 [14] L. H. JONES, *Spectrochim. Acta* 19, 329 (1963).

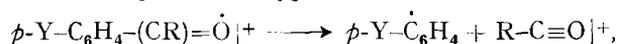
167. Étude, en fonction de la constante σ_p , de HAMMETT, du spectre de masse d'acétophénones *p*-substituées

par A. Buchs, G. P. Rossetti et B. P. Susz

(19 VI 64)

Introduction

Dans un travail récent, on a montré que les fréquences d'absorption infrarouge de vibration de valence carbonyle d'acétophénones *p*-substituées et de leurs composés d'addition avec TiCl₄ et ZnCl₂ donnent d'excellentes corrélations linéaires avec les constantes de HAMMETT σ_p et σ_p^+ [1¹]. D'autre part, des corrélations de même nature ont été établies entre le potentiel d'ionisation de dérivés benzéniques et la constante σ [2], et McLAFFERTY [3] a montré que l'équation de HAMMETT est valable pour la dégradation d'ions positifs du type



¹) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1574.