

Wolfgang Beck, Karlheinz Schmidtner und Heimo J. Keller

Kobalt(II)-halogenid-Komplexe mit dem Di-tert.-butylstickstoffoxid-Radikal¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 3. August 1966)

Durch Umsetzung der wasserfreien Kobalt(II)-halogenide mit dem freien Radikal Di-tert.-butylstickstoffoxid werden die im festen Zustand stabilen Komplexe $\text{Co}[\text{ON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) erhalten. IR- und EPR-Untersuchungen sowie die magnetischen Suszeptibilitäten weisen auf eine tetraedrische Anordnung der Liganden hin, wobei Bindung der Radikal-Liganden an das Kobalt über den Sauerstoff und Spinpaarung der freien Radikal-Elektronen mit Elektronen des Kobalts(II) anzunehmen ist.

Vor kurzem wurde über die Darstellung stabiler Dialkylstickstoffoxid-Radikale wie z. B. Di-tert.-butylstickstoffoxid (Di-tert.-butylnitroxid), $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NO}$, berichtet²⁾. Es erschien von Interesse, das komplexchemische Verhalten dieser neuartigen „Liganden“ zu prüfen. Bekanntlich bildet das Radikal Stickstoffmonoxid mit Übergangsmetallen eine Vielzahl stabiler und eingehend untersuchter NO-Komplexe; jedoch wurden unseres Wissens bisher Koordinationsverbindungen mit organischen Dialkyl- oder Diarylstickstoffoxiden nicht isoliert. Von besonderem Interesse ist, inwieweit im Komplex eine Spinpaarung des ungepaarten Elektrons des Radikals mit d-Elektronen des Übergangsmetalls — ähnlich wie in Nitrosyl-Komplexen — erfolgt. Zunächst werden Untersuchungen an Kobalt(II)-halogenid-Komplexen mit Di-tert.-butylstickstoffoxid beschrieben.

Setzt man festes wasserfreies Kobalt(II)-jodid mit dem roten, flüssigen Di-tert.-butylstickstoffoxid bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:2 bis 1:8 um, so erhält man alsbald unter gelinder Erwärmung eine tiefgrüne Lösung. Nach Zugabe von Benzol lassen sich aus der i. Vak. eingeengten Lösung dunkelgrüne Kristalle von Dijodo-bis(di-tert.-butylstickstoffoxid)-kobalt(II) isolieren³⁾. Ebenso verläuft die Reaktion von wasserfreiem Kobalt(II)-bromid und -chlorid mit $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NO}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$):



¹⁾ X. Mitteil. über Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen; IX. Mitteil.: W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, Chem. Ber. 99, 3721 (1966).

²⁾ A. K. Hoffmann, A. M. Feldman, E. Gelblum und W. G. Hodgson, J. Amer. chem. Soc. 86, 639 (1964).

³⁾ Diplomarb. K. Schmidtner, Techn. Hochschule München 1964.

Die Kobalt(II)-Komplexe besitzen somit den gleichen Bautyp wie die tetraedrischen Dihalogeno-Kobalt(II)-Verbindungen CoL_2X_2 mit anderen Neutral-Liganden L (L z. B. = PR_3^4), Amin-*N*-oxid⁵), R_3PO^6) etc.). Wie bei diesen Verbindungen ist auch bei den Komplexen mit $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NO}$ eine ähnliche Abstufung in der Farbe vom Chlorid (dunkelblau), Bromid (blaugrün) zum Jodid (tiefgrün) zu beobachten. Ebenso nimmt die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Benzol und Chloroform von der Chloro- zur Jodo-Verbindung zu. Die Lösungen der Komplexe zersetzen sich rasch durch Spuren von Feuchtigkeit. In festem Zustand sind die Verbindungen in trockener Atmosphäre jedoch stabil. Die Festigkeit der Kobalt-Radikal-Bindung nimmt vom Jodo- zum Chloro-Komplex ab. Bei der Zersetzung mit Wasser oder verd. Salzsäure läßt sich IR- und EPR-spektroskopisch das freie Radikal $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NO}$ wieder nachweisen; im Falle der Jodoverbindung wurde auch die Bildung von Jod beobachtet, das nach



entstehen kann⁷).

Struktur- und Bindungsfragen

1. IR-Spektren

Hoffmann und Henderson⁸) ordneten im IR-Spektrum von Di-tert.-butylstickstoffoxid eine Bande von nur geringer Intensität bei 1345/cm der $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung zu. In den Komplexen $\text{Co}[\text{ON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br, J) tritt im Bereich von 2–15 μ als einzige neue Bande die Absorption bei 1320/cm auf, die gegenüber dem freien Radikal um ca. 20/cm nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die übrigen Banden, die den Schwingungen der tert.-Butylgruppe⁹) sowie der symmetrischen bzw. antisymmetrischen CN-Valenzschwingung zugeschrieben werden können, bleiben im Vergleich zum Di-tert.-butylstickstoffoxid nahezu lagekonstant (Tab. 1). Ein Absinken der $\nu(\text{NO})$ -Frequenz im Komplex ist beim Vorliegen von $\text{>N}-\text{O}-\text{Co}$ -Bindungen zu erwarten; auch bei Pyridin-*N*-oxid⁵)- und Phosphinoxid¹⁰)-Komplexen mit Metall-Sauerstoff-Bindung wurde eine Erniedrigung der $\nu(\text{NO})$ - bzw. $\nu(\text{PO})$ -Frequenz festgestellt.

Zunächst erscheint auch die Zuordnung der sehr intensiven Bande des freien Di-tert.-butylstickstoffoxids bei 1190/cm zur $\nu(\text{NO})$ -Schwingung vernünftig; die Wellenzahl dieser Absorption sinkt jedoch in den Komplexen nur wenig ab, was auch auf den

4) K. Issleib und A. Brack, Z. anorg. allg. Chem. 277, 266 (1954); F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame und R. H. Holm, J. Amer. chem. Soc. 83, 1780 (1961).

5) K. Issleib und A. Kreibich, Z. anorg. allg. Chem. 313, 338 (1961); J. V. Quagliano, J. Fujita, G. Franz, D. J. Phillips, J. A. Walmsley und S. Y. Tyree, J. Amer. chem. Soc. 83, 3770 (1961); H. N. Ramaswamy und H. B. Jonassen, Inorg. Chem. 4, 1595 (1965).

6) K. Issleib und B. Mitscherling, Z. anorg. allg. Chem. 304, 73 (1960); F. A. Cotton und R. H. Holm, J. chem. Physics 32, 1168 (1960).

7) W. Brackman und C. J. Gaasbeek, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 85, 231 (1966).

8) A. K. Hoffmann und A. T. Henderson, J. Amer. chem. Soc. 83, 4671 (1961).

9) L. J. Bellamy, „Ultraspektrum und chemische Konstitution“, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

10) F. A. Cotton, R. D. Barnes und E. Bannister, J. chem. Soc. [London] 1960, 2199.

Tab. 1. IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Di-tert.-butylstickstoffoxid (flüssig) und von CoL_2X_2 -Komplexen (fest in Nujol sowie in KBr) ($\text{L} = ((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NO}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

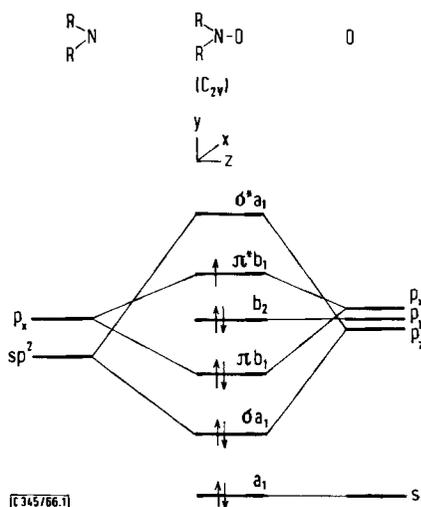
L	CoL_2Cl_2	CoL_2Br_2	CoL_2J_2	Zuordnung
2975 sst *)	2980 sst	2974 sst	2985 sst	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2915 m (sch)	2920 m (sch)	2915 m	2930 m (sch)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1481 sst	1480 sst	1481 sst	1480 sst	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1458 m (sch)	1453 m (sch)	1455 m (sch)	1459 m (sch)	
1390 st	1395 st	1396 m	1393 m	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
			1377 } sst	
1366 sst	1371 sst	1378 sst	1368 } sst	
1343 s—m	1326 m	1321 m—st	1316 m—st	$\nu(\text{NO})$
1241 st	1240 st	1240 st	1238 st	$\nu(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-Gerüst})$
1218 st	1217 st	1214 st	1217 m	$\nu(\text{CN})?$
1190 sst	1183 sst	1180 sst	1181 sst	$\nu(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-Gerüst})$
1171 s(sch)				
1026 s	1020 s	1029 s		
929 s—m	923 s	930 s	924 s	$\rho(\text{CH}_3)$
901 s—m				
843 s—m				
707 s—m				

*) Intensitäten: st = stark, sst = sehr stark, m = mittel, s = schwach, (sch) = Schulter.

verschiedenen Aggregatzustand von Radikal (flüssig) und Komplex (fest) zurückgeführt werden kann. Ferner treten bei tert.-Butyl-Verbindungen stets zwei Banden bei ~ 1250 und $\sim 1200/\text{cm}$ auf, die den Butyl-Gerüstschwingungen zugeordnet wurden⁹⁾; dabei kommt, wie z. B. bei tert.-Nitrobutan und tert.-Butylchlorid beobachtet wurde, der längerwelligen Bande die größere Intensität zu.

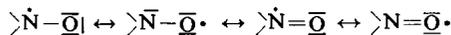
Die Lage der $\nu(\text{NO})$ -Bande im freien $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NO}$ bei $1343/\text{cm}$ entspricht etwa der von aromatischen Aminoxiden⁹⁾ und dimeren aliphatischen Nitrosoverbindungen¹¹⁾. Für die NO-Bindung im Radikal ergibt sich daraus ein Bindungsgrad, der merklich größer ist als 1.

Abbild. 1. Einelektronen-MO-Energie-niveauschema für R_2NO -Radikale



11) W. Lütke, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 976 (1957).

Ein Mehrfachbindungscharakter dieser NO-Bindung kann qualitativ aus einem vereinfachten Molekülbahnschema¹²⁾ entnommen werden (Abbild. 1). Auch nach dem Valence Bond-Formalismus lassen sich Strukturen mit NO-Zweifachbindungen schreiben:



Die geringe Intensität der Bande bei 1343/cm von freiem ((CH₃)₃C)₂NO könnte auf eine nur schwach polare NO-Bindung hinweisen, deren Polarität im Komplex offensichtlich zunimmt (Tab. 1).

2. Magnetochemische Untersuchungen

Für die Verbindungen wurde mit der magnetischen Waage ein magnetisches Moment von 2.7 B.M. festgestellt. In dem untersuchten Temperaturbereich (77–300° K) folgen die Suszeptibilitäten dem Curie-Weiss-Gesetz mit einer Weiss-Konstante von $\Theta = -20$ bis -30° . Man kann annehmen, daß die ungepaarten Elektronen des Kobalts(II) und der Radikal-Liganden nicht völlig entkoppelt sind und sich nicht unabhängig voneinander im äußeren Magnetfeld orientieren¹³⁾. Ist die Kopplung der ungepaarten Elektronen untereinander größer als die Wechselwirkung jedes einzelnen Radikal-Elektrons und der drei d-Elektronen des Kobalts(II) mit dem magnetischen Feld, d. h. addieren sich die Spins zum Gesamtspin S, so müßte ohne Spinpaarung von Metall- und Radikal-Elektronen ein magnetisches Moment von mindestens 5.9 B. M., entsprechend 5 ungepaarten Elektronen ($S = 5/2$) auftreten. Bei Berücksichtigung eines Bahnmomentanteils, der bei Kobalt(II)-Komplexen in vielen Fällen einen großen Beitrag zum Gesamtmoment liefert¹⁴⁾, sollten die Komplexe sogar μ_{eff} -Werte > 5.9 B. M. zeigen. Paaren die freien Ligand-Elektronen mit Metall-d-Elektronen, so ist ein ungepaartes Elektron und nach der „Nur-Spin“-Formel ein Moment von 1.73 B. M. zu erwarten. Es ist jedoch auch hier – vor allem wenn man die magnetischen Momente der tetrakoordinierten „low-spin“-Kobalt(II)-Komplexe in Betracht zieht¹⁴⁾ –, ein erheblicher Bahnmomentbeitrag anzunehmen, so daß ein etwas größeres Moment resultieren sollte. Die für die Verbindungen gefundenen magnetischen Momente von etwa 2.7 B. M. sind somit in guter Übereinstimmung mit Spinpaarung von freien Ligand- und Metall-Elektronen, so daß formal jedes Radikal drei Elektronen zur Bindung liefert.

Paaren die freien Elektronen der beiden im Molekül vorhandenen Radikal-Liganden nur untereinander, d. h. enthalten die Komplexe formal einen zweizähligen diamagnetischen Neutral-Liganden, so sollten wieder weit größere Momente ($\mu_{\text{eff}} \sim 4.5$ B. M. bei tetraedrischem Ligandenfeld¹⁴⁾) auftreten. Diese Möglichkeit läßt sich demnach ausschließen. Die bei planarem oder oktaedrischem Ligandenfeld (hier wäre zwischen starkem („low-spin“) und schwachem („high-spin“) Ligandenfeld zu unterscheiden) möglichen magnetischen Momente werden nicht diskutiert, da nach EPR-Messungen (Abschnitt 3) tetraedrische Anordnung der Liganden vorliegt.

¹²⁾ Vgl. C. K. Jørgensen, *Inorganic Complexes*, S. 129, Academic Press, London, New York 1963.

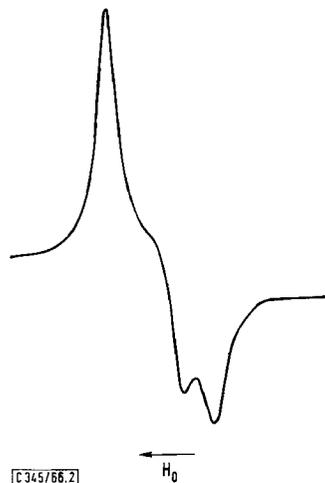
¹³⁾ In diesem Falle sollte ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} \geq \sqrt{15 + 2 \cdot 3}$ B. M. ~ 4.6 B. M. auftreten.

¹⁴⁾ B. N. Figgis und J. Lewis in „*Progress in Inorganic Chemistry*“, Vol. 6, S. 37, Interscience Publishers, New York 1964.

3. EPR-Messungen

Ebenso lassen sich auch die Ergebnisse der EPR-spektroskopischen Untersuchungen nur mit einer Spinpaarung von d-Elektronen des Kobalts(II) mit den freien Ligand-Elektronen deuten. EPR-Messungen an oktaedrischen und planaren Komplexen von Kobalt(II) und Kobalt(III) waren bisher wegen der sehr kurzen Elektronen-Spin-Relaxationszeit nur in wenigen Fällen möglich¹⁵⁾; von tetraedrischen Kobalt(II)-Verbindungen sind keine Untersuchungen bekannt. In den polykristallinen Proben der drei analog gebauten Komplexe $\text{Co}[\text{ON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) wird nur ein asymmetrisches Signal bei einem mittleren g-Faktor von etwa 2.5 beobachtet, so daß jeweils ein Dublett-Grundzustand des Gesamtmoleküls angenommen werden muß. Bei einem Gesamtspin von $S > 1/2$ sollte man dagegen eine Nullfeldaufspaltung erhalten, die zu sehr anisotropen Linien führt; von polykristallinen Proben sollten dann bei $g \sim 2$ keine Signale beobachtet werden können. Zudem tritt die in solchen Systemen ($S > 1/2$) mögliche, weniger anisotrope Absorption, die dem Übergang $\Delta m = \pm 2$ entspricht, bei den hier diskutierten Verbindungen nicht auf¹⁶⁾.

Die bei Raumtemperatur stets sehr breiten asymmetrischen Absorptionen der Bromo- und Chloro-Verbindungen zeigen beim Kühlen der Proben mit flüssigem Stickstoff eine Strukturierung der Banden (Abbild. 2). Damit ist die Berechnung der Extremwerte des g-Tensors möglich, die nach den üblichen Methoden ermittelt wurden¹⁷⁾ (Tab. 2).



Abbild. 2. EPR-Spektrum von polykristallinem $\text{Co}[\text{ON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\text{Br}_2$ bei $\sim 90^\circ \text{K}$

Im Jodo-Komplex sorgen die im Vergleich zum Bromid und Chlorid wesentlich größeren und leichter polarisierbaren Jodid-Ionen für einen starken Austausch zwi-

¹⁵⁾ S. A. Altschuler und B. M. Kosyrew, „Paramagnetische Resonanz“, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt/Main 1964.

¹⁶⁾ G. E. Pake, „Paramagnetic Resonance“, W. A. Benjamin, New York 1962.

¹⁷⁾ R. H. Sands, Physic. Reviews 99, 1222 (1955).

schen den paramagnetischen Molekülen im Gitter, der für die teilweise Auslöschung der anisotropen Struktur der EPR-Bande von $\text{Co}[\text{ON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\text{J}_2$ verantwortlich sein dürfte.

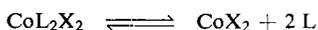
Tab. 2. EPR-Parameter von CoL_2X_2 -Verbindungen, gemessen bei $\sim 90^\circ \text{K}$
($\text{L} = ((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NO}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$)

CoL_2Cl_2	2.31 (g_1)	2.44 (g_2)	2.73 (g_3)
CoL_2Br_2	2.33 (g_1)	2.51 (g_2)	2.75 (g_3)
CoL_2J_2		2.39 (g_0)	

Die starke Anisotropie des g -Faktors bei den Chloro- und Bromo-Verbindungen weist in guter Übereinstimmung mit den nach der statischen Methode ermittelten magnetischen Momenten auf einen erheblichen Bahnmomentbeitrag zum Gesamtmoment hin. Das Auftreten von drei deutlich verschiedenen Extremwerten des g -Faktors läßt ferner auf eine weitgehend tetraedrische Anordnung der Halogen- und Sauerstoff-Atome (des Radikal-Liganden) schließen. Bei paramagnetischen planaren Kobalt(II)-Komplexen sollten hingegen zwei Extremwerte des g -Faktors nahezu gleich sein¹⁸⁾. Zum Vergleich wurden auch die festen Kobalt(II)-halogenide EPR-spektroskopisch untersucht. Unter den bei den Kobalt(II)-Komplexen angewandten Versuchsbedingungen zeigen die Kobalt(II)-halogenide keine EPR-Signale, so daß tatsächlich erst durch Komplexbildung mit den Radikal-Liganden die notwendigen Voraussetzungen für das Auftreten von EPR-Absorptionen gegeben sind.

Nach den magnetochemischen und spektroskopischen Ergebnissen interpretieren wir die Bindungsverhältnisse in den Dihalogeno-bis(di-tert.-butylstickstoffoxid)-kobalt(II)-Komplexen insgesamt wie folgt: Die Radikal-Liganden sind über den Sauerstoff an das Kobalt gebunden, wobei insbesondere die günstigen Elektronen-Spin-Relaxationszeiten für einen stark kovalenten Anteil in der Metall-Ligand-Bindung sprechen. Zwei der ungepaarten Metall-Elektronen des ursprünglich als tetraedrischen „high-spin“ aufzufassenden d^7 -Komplexes paaren mit den freien Radikal-Elektronen.

Im EPR-Spektrum der benzolischen Lösungen von $\text{Co}[\text{ON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) werden nur die Linien des freien Radikals registriert. Die Intensität der Linien nimmt, wie für die Jodo-Verbindung festgestellt wurde, bei Verdünnung zu. Daraus läßt sich auf ein Gleichgewicht gemäß

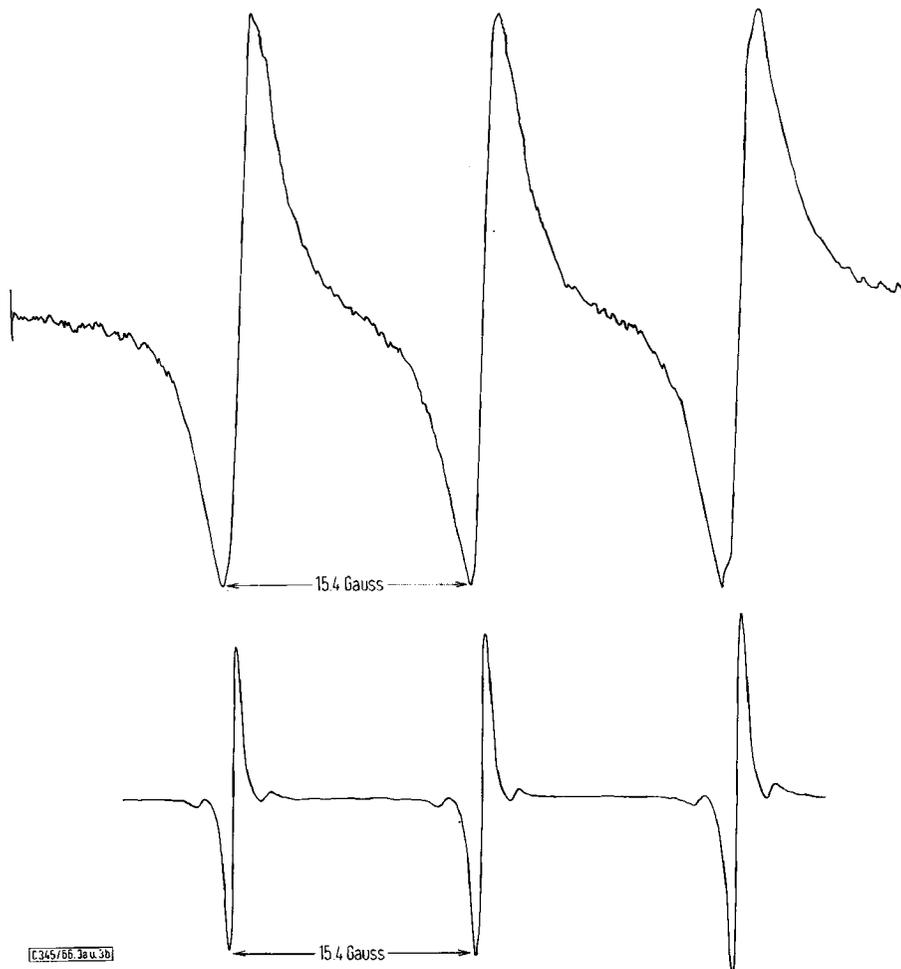


oder eine teilweise allmähliche Zersetzung der Verbindungen in Lösung schließen.

Bemerkenswert ist, daß auch bei der Darstellung von $\text{Co}[\text{ON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\text{J}_2$ mit verunreinigtem Di-tert.-butylstickstoffoxid, — die Verunreinigung macht sich in einer Verbreiterung der EPR-Linien und in dem Verschwinden der ^{13}C - und ^{15}N -

¹⁸⁾ A. H. Maki, N. Edelstein, A. Davison und R. H. Holm, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4580 (1964).

Satelliten^{19,20}) bemerkbar, — das Radikal nach der Zersetzung der Komplex-Verbindung völlig rein anfällt, wie EPR-spektroskopisch nachgewiesen wurde (vgl. Abbild. 3). Damit erscheint eine Reinigung des Di-tert.-butylstickstoffoxid-Radikals über die bequem zugänglichen Kobalt(II)-Verbindungen möglich, da offenbar nur das Radikal mit Kobalt(II)-halogeniden eine Komplexbindung eingeht.



Abbild. 3. EPR-Spektrum von Di-tert.-butylstickstoffoxid in Benzol: verunreinigtes Ausgangsprodukt (oben); durch Zersetzung des Kobalt-Komplexes erhaltenes Radikal (unten)

Wie orientierende Versuche ergaben, reagiert Di-tert.-butylstickstoffoxid auch mit anderen Metallhalogeniden unter Komplexbildung. Es liegt nahe, auch andere organische Radikale auf ihr komplexchemisches Verhalten zu untersuchen. So konnte

¹⁹⁾ A. K. Hoffmann, W. G. Hodgson, D. L. Maricle und W. H. Jura, J. Amer. chem. Soc. **86**, 631 (1964).

²⁰⁾ K. H. Hausser, H. Brunner und J. C. Jochims, Molecular Physics **10**, 253 (1966).

bei der Umsetzung einer wäßrigen Lösung von Natrium-tetrachloropalladat(II), Na_2PdCl_4 , mit Porphyrexid²¹⁾ eine paramagnetische Palladiumverbindung isoliert werden²²⁾.

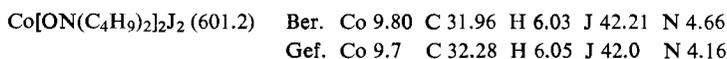
Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für die Überlassung des EPR-Spektrometers sowie für die Unterstützung mit Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Direktion der Badischen Anilin & Soda-Fabrik AG gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

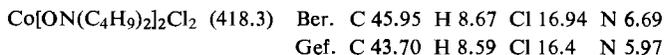
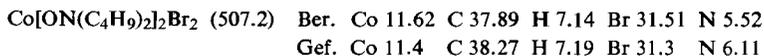
Die Versuche wurden durchwegs in Stickstoffatmosphäre unter Ausschluß von Feuchtigkeit und mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

1. *Dijodo-bis(di-tert.-butylstickstoffoxid)-kobalt(II)*: Zu 1.5 g (5 mMol) wasserfreiem CoJ_2 gibt man in einem Schlenk-Rohr 5.8 g (40 mMol) *Di-tert.-butylstickstoffoxid*²⁾. Die Farbe der roten Flüssigkeit schlägt unter gelindem Erwärmen nach Tiefgrün um. Nach Zugabe von 20 ccm Benzol wird filtriert. Beim Einengen der Lösung i. Vak. erhält man dunkelgrüne Kristalle, die abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden.

Die kristalline Verbindung vom Schmp. 91° (unter Zers.) ist in Benzol, Chloroform und THF leicht löslich; in Petroläther ist sie unlöslich. Die Lösungen zersetzen sich rasch bereits durch Spuren von Feuchtigkeit.



2. *Dibromo- und Dichloro-bis(di-tert.-butylstickstoffoxid)-kobalt(II)*: Eine Suspension von 1 mMol wasserfreiem CoBr_2 bzw. CoCl_2 wird mit 4 bis 5 mMol flüssigem *Di-tert.-butylstickstoffoxid* 4 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Zugabe von Benzol wird die Lösung auf 50° erwärmt und filtriert. Beim Einengen der Lösung i. Vak. scheiden sich blaugrüne (Bromid) bzw. dunkelblaue (Chlorid) Kristalle ab, die auf einer G4-Fritte gesammelt, mit Petroläther mehrmals gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Die Löslichkeit in Benzol und Chloroform nimmt von der Bromo- (Zers.-P. 135°) zur Chloro-Verbindung (Zers.-P. 154°) deutlich ab. Der Chloro-Komplex enthält nach der Analyse sowie nach den statischen magnetischen Messungen etwas weniger als 2 Mol. Radikal pro Kobalt. Das EPR-Spektrum der festen Chloro-Verbindung zeigte auch sehr schwache Linien des freien Di-tert.-butylstickstoffoxids, so daß hier offensichtlich der Radikal-Ligand lockerer als in den Jodo- und Bromo-Komplexen gebunden ist.



Die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach der früher beschriebenen Methode²³⁾ durchgeführt. In Tab. 3 sind χ_g in $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ und χ_{Mol} in $\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}$ angegeben. $\chi_{\text{Mol}}^{\text{P}}$ ist der aus den Pascalschen Inkrementen berechnete Wert.

²¹⁾ R. Kuhn, H. Katz und W. Franke, *Naturwissenschaften* **22**, 808 (1934); *Eu. Müller und I. Müller-Rodloff*, *Liebigs Ann. Chem.* **521**, 81 (1935).

²²⁾ W. Beck und K. Stetter, unveröffentlicht.

²³⁾ W. Hieber und J. G. Floss, *Z. anorg. allg. Chem.* **291**, 314 (1957).

Tab. 3. Magnetisches Verhalten von CoL_2X_2 -Komplexen ($\text{L} = ((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NO}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$)
(nach Messungen von Dipl.-Chem. K. Stetter)

$T [^\circ\text{K}]$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{P}} \cdot 10^6$	μ_{eff}/μ_0	Θ
1. CoL_2Cl_2					
292	7.33	3067	-290	2.90	-20°
195	10.36	4335		2.83	
77	25.69	10745		2.93	
2. CoL_2Br_2					
293	5.01	2541	-310	2.73	-32°
195	6.83	3463		2.63	
77	16.55	8397		2.76	
3. CoL_2J_2					
292	4.21	2532	-340	2.70	-23°
195	6.22	3741		2.67	
77	14.63	8796		2.71	

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrographen Modell 21 mit NaCl-Optik registriert. Die *EPR-Messungen* wurden mit einem AEG-Spektrometer Typ 20 X durchgeführt. Der g-Faktor wurde durch genaue Messung von Resonanzfrequenz und Magnetfeldstärke direkt ermittelt.

[345/66]