

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN
LXXVIII*. DI-HEXAMETHYLBENZOL-KOBALT(0)

ERNST OTTO FISCHER UND HANS HASSO LINDNER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Februar 1964)

Unsere Arbeiten über π -Komplexe des Hexamethylbenzols mit Kobalt, Rhodium und Iridium hatten uns vor einiger Zeit u.a. zur Auffindung paramagnetischer Di-hexamethylbenzol-kobalt(I)- und -kobalt(II)-Komplekkationen geführt². Die Isolierung und Stabilisierung der in gelöstem Zustand sonst recht bald zu Hydratation und Abspaltung der π -gebundenen Liganden neigenden Komplexionen als schwerlösliches Hexafluorophosphat $\{Co^I[C_6(CH_3)_6]_2\}PF_6$ bzw. Hexachloroplatinat $\{Co^{II}[C_6(CH_3)_6]_2\}PtCl_6$ gab uns Hoffnung, durch Weiterreduktion vielleicht noch zu ungeladenem $Co^0[C_6(CH_3)_6]_2$ gelangen zu können. Ist doch neben $Cr^0[C_6(CH_3)_6]_2$ (Ref. 3) ein paramagnetisches $Fe^0[C_6(CH_3)_6]_2$ (ref. 4) schon länger bekannt.

RESULTATE

Anfängliche Versuche, die nur in neutraler oder saurer wässriger Lösung mässig beständigen freien komplexen Co^I - und Co^{II} -Kationen im Aquosystem zur Co^0 -Stufe zu reduzieren, scheiterten ausnahmslos. Wir glaubten daher, dass nur die Anwendung stärkster Reduktionsmittel in anderen polaren Lösungsmitteln bei Einhaltung tiefer Reaktionstemperaturen noch Erfolgsaussichten bot.

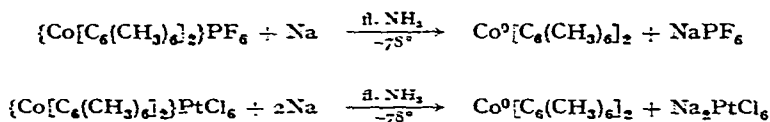
Darstellung

Unter diesem Gesichtspunkt wurden Untersuchungen in flüssigem Ammoniak mit äquivalenten Mengen Natrium als Reduktionsmittel begonnen. Es zeigte sich rasch, dass das anfangs eingesetzte recht instabile Chlorid bzw. Bromid des einwertigen Komplexkations, ja sogar schon das beim Zusammenschmelzen der Reaktionspartner $CoCl_2 \cdot AlCl_3 \cdot C_6(CH_3)_6$ entstandene ungereinigte Primärprodukt in diesem System keineswegs unter Abscheidung metallischen Kobalts reagierte, wie dies zunächst zu befürchten war. Vielmehr nahm die organische Phase nach dem Abdampfen des Ammoniaks eine rotbraune Farbe an. Die Isolierung des darin enthaltenen, extrem luftempfindlichen und thermisch labilen Reduktionsprodukts gelang jedoch vorerst nicht. Lag doch stets in erheblicher Menge gleichzeitig auskristallisierendes freies Hexamethylbenzol mit vor, das wohl aus solvolytischer oder thermischer Komplexzersetzung herrührte und wegen seiner sehr ähnlichen Löslichkeit nur schwer abtrennbar war. Die chromatographische Auftrennung misslang wegen der extremen

* LXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Empfindlichkeit der Lösung. Sublimationsversuche führten nur zur Thermolyse des Rückstands.

Ein präparativ brauchbarer Weg wurde jedoch gefunden, als die zuvor genannten, schon früher von uns beschriebenen, im Ammonosystem ziemlich schwer löslichen Salze $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ und $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$ sich gemäss



in diesem gleichfalls als glatt reduzierbar erwiesen. Aus den hiermit nun erhaltenen, wesentlich konzentrierteren Lösungen konnte der Co^0 -Komplex durch mehrmaliges Umkristallisieren bei -78° in dunkelrotbraunen, sehr temperatur- und luftempfindlichen Nadeln analysenrein isoliert werden.

Eigenschaften

$\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ hält sich nur bei tiefer Temperatur längere Zeit unzersetzt. Erhöht man diese, so tritt zwischen *ca.* 80° (im Hochvakuum) und *ca.* 115° (im abgeschmolzenen Röhrchen) rascher thermischer Zerfall ein. Die absublimerenden Kristallblättchen schmelzen wie das ursprünglich eingesetzte Hexamethylbenzol bei 162 – 163° Luftzutritt führt, besonders bei kleinen Kristallen, die oft pyrophor sind, zu spontaner Oxydation des Kobalts; die dabei freiwerdende Reaktionswärme löst thermischen Zerfall des noch nicht angegriffenen Komplexes aus; die Zersetzung schreitet unter Absublimation von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ alsdann sehr rasch von selbst fort.

Der Komplex ist in allen angewendeten organischen Lösungsmitteln (Benzol, Cyclohexan, Hexan, Pentan, Alkohol) mässig bis gut löslich. Unter N_2 zerfällt er bei Raumtemperatur in ihnen bereits in merklichem Ausmass unter Abscheidung dunkler Flocken. Luftzutritt führt zu rascher, vollkommener Entfärbung des Lösungsmittels; in diesem findet sich dann, gaschromatographisch leicht nachzuweisen, nur unverändertes $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$.

Während N_2 -gesättigtes Wasser Hexanlösungen von $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ praktisch nicht verändert, oxydiert Durchschütteln mit lufthaltigem Wasser das komplex gebundene Zentralmetall rasch. Auf dem Weg zu völligem hydrolytischem Zerfall des Komplexes in Co^{2+} -aqu und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ werden dabei die Stufen der schon bekannten gelben, wenig stabilen, mit geeigneten Anionen fällbaren $\text{Co}(\text{I})$ - und $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexkationen durchlaufen. Schneller und einheitlicher erfolgt die Oxydation durch Zusatz von FeCl_3 zur sauren wässrigen Lösung; gleichzeitig zugefügtes PtCl_6^{2-} fällt das entstehende $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexkation sofort als schwerlösliches $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$. Im Gegensatz zu diesen, einen Phasenübergang erfordernden Reaktionen gelingt die Oxydation in homogener Hexanphase z.B. mit J_2 (im Überschuss), wobei gemäss



das gelbe, leicht zersetzliche Jodid des $\text{Co}(\text{I})$ -Komplexkations ausfällt.

Wie damit gezeigt ist, sind die Bildungsreaktionen für Di-hexamethylbenzolkobalt(o) umkehrbar. Sie stellen Redoxvorgänge am Zentralmetall dar, in die die Liganden offenbar stabilisierend eingreifen.

Physikalisch-chemische Untersuchungen

Auf der magnetischen Waage erwies sich der Co^0 -Komplex erwartungsgemäss als paramagnetisch. Den molaren Suszeptibilitäten

$$\chi_{\text{Mol}}^{295^\circ\text{K}} = \pm (1511 \pm 75) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{83^\circ\text{K}} = \pm (6289 \pm 314) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

zufolge liegt ein effektives magnetisches Moment von

$$\mu_{\text{eff}} = 1.86 \text{ B.M.}$$

d.h. ein ungepaartes Elektron vor. Für die gelöste Substanz fand sich aus NMR-Messungen* an Hexanlösungen ein Moment gleicher Grösse.

Eine Überraschung brachte die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments: statt des für Komplexe vom Di-benzol-chrom(o)-Typ erwarteten Wertes $\mu = 0$ fanden wir für $\text{Co}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ ein innerhalb der Fehlergrenzen vom Solvens (Benzol, Cyclohexan) unabhängiges Moment von

$$\mu_{23} = 1.78 \pm 0.07 \text{ D.}$$

Im Zusammenhang mit der dadurch bewiesenen unsymmetrischen Ladungsverteilung dürfte auch stehen, dass nach dem Debyeogramm $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ ein von $\text{Cr}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ verschiedenes Kristallgitter aufweist**. $\text{Fe}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ kristallisiert demgegenüber mit $\text{Cr}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ isomorph⁴.

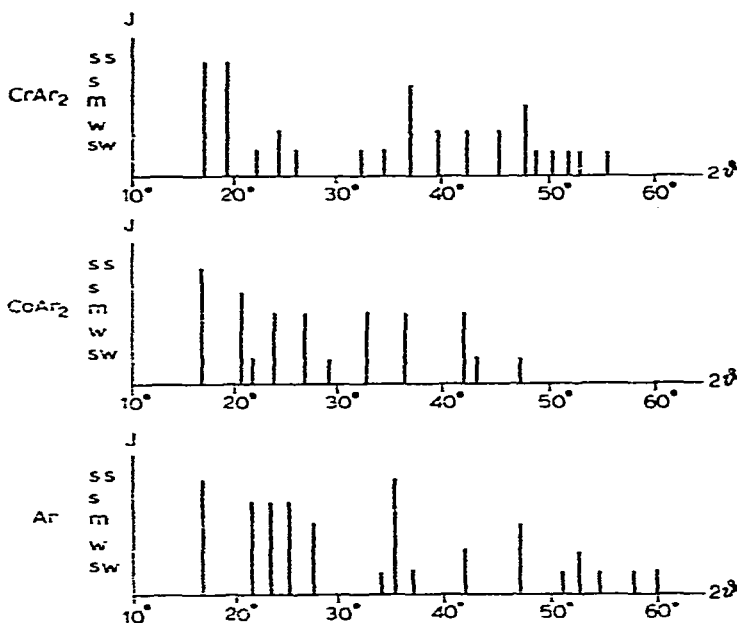


Fig. 1. Strichdiagramme der CrK α -Debye-Scherrer-Aufnahmen der Di-hexamethylbenzol-Komplexe von Cr und Co. Zum Vergleich ist freies Hexamethylbenzol (Ar) mit aufgeführt. Intensitäten: ss, sehr stark; s, stark; m, mittel; w, schwach; sw, sehr schwach.

* Nach Messungen von Dipl. Chemiker K. SCHWARZHANS, Univ. München.

** Nach Aufnahmen von Dipl. Chemiker E. PAULUS, Univ. München.

Weitgehende Übereinstimmung zeigten andererseits die IR-Spektren aller oben genannten Verbindungen. Das UV-Spektrum von $\text{Co}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ war mit unseren Mitteln wegen der grossen Empfindlichkeit seiner Hexanlösungen nicht einwandfrei

TABELLE I

IR-SPEKTREN DER DI-HEXAMETHYLBENZOL-KOMPLEXE VON $\text{Co}(\text{o})$, $\text{Cr}(\text{o})$ UND $\text{Fe}(\text{o})$ IM NaCl - UND CsBr -BEREICH

Zum Vergleich ist das freie $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ (Ar) mit angeführt. Aufnahmen in Nujol/Hostafion (CoAr_2 , CrAr_2 , FeAr_2) und KBr (Ar). Angaben in cm^{-1} ; Intensitätsabkürzungen siehe Fig. 1; b, breit; sb, sehr breit; sh, Schulter.

CoAr_2	CrAr_2	FeAr_2	Ar
2994 sh	3014 sh	3003 sh	2994 sh
2924 s	2909 s	2933 m	2933 s
2865 sh	2861 sh	2881 sh	2882 sh
1462 sh	1463 sh	1460 sh	1466 sh
1445 s	1440 m	1449 m	1453 m
1391 m	1398 m	1391 m	1397 sh
1377 m	1377 s	1376 m	1379 sh
1299 w			1302 w
1267 m	1270 w		1269 w
1058 s	1059 s	1057 s	1059 s
1012 s	1017 s	1014 s	
995 sh	994 sh	1004 sh	994 m
794 w		792 w	796
772 w		776 w	
756 w	754 w		
671 m			
625 m			594 w
564 m			575 w
537 m, b			
504 m, b	490 s		
468 m	454 s	465	
419 w, b			
	389 w	372	
		362	
	313 sb		

aufzunehmen, insbesondere liess sich die Extinktion der bei $\sim 310 \text{ m}\mu$ auftretenden breiten Absorptionsbande nicht berechnen; im Verlauf der recht raschen Zersetzung erscheint neben ihr die aufgespaltene $270 \text{ m}\mu$ -Bande des Hexamethylbenzols, die nach vollständigem Zerfall des Komplexes das Bild allein bestimmt.

Zur Frage der Existenz eines Di-benzol-kobalt(o)

Versuche, unsubstituiertes $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ darzustellen, scheiterten bisher. Zwar gelingt es, im System $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ Co-haltige, filtrierbare, in Benzol und Hexan schwerlösliche Primärkomplexe darzustellen, jedoch zersetzen sich diese solvolytisch sowohl in Wasser wie in flüssigem Ammoniak so rasch, dass es weder möglich ist, ein Komplexkation auszufällen, noch dieses *in statu nascendi* zu einem stabilen Kobalt(o)-Komplex zu reduzieren. Auch die Umsetzung des Primärkomplexes mit Natrium-Amalgam führte nicht zum Erfolg.

Orientierende Versuche zeigten hingegen, dass mit Hexamethylbenzol ungeladene Rhodium(o)- und Iridium(o)-Komplexe darstellbar sein dürften. Unsere Arbeiten werden auf diesem Gebiet fortgesetzt.

DISKUSSION

Der neu aufgefundene Elementkomplex von Co(0) mit zwei benzolischen Liganden wirkt wegen der Korrelation des überraschenden, beträchtlichen Dipolmoments mit dem elektronischen Aufbau ein interessantes Struktur- und Bindungsproblem auf.

Legt man die vielfach bewährte Auffassung zugrunde, dass das Zentralmetall durch die Einbeziehung der 12 Liganden- π -Elektronen in Di-aromaten-übergangsmetall-Komplexen Edelgaskonfiguration zu erreichen trachtet, so weist das komplexgebundene Kobalt in diesem Fall über die Krypton-Schale hinaus sogar noch 3 weitere ("Überschuss"-) Elektronen auf; da ESR-Messungen vorerst ausstehen, kann über Ausmass und Art ihrer Lokalisierung noch keine Aussage gemacht werden.

Für die erste Übergangsmetall-Reihe gibt in diesem Zusammenhang Tabelle 2 einen Gesamtüberblick über alle bisher bekannt gewordenen, mit Fünf- und Sechsringen gebildeten Di-aromaten-metall-Komplexe mit solchen Überschusselektronen. Die ihnen zugehörigen Besetzungsverhältnisse der Metalle in freiem und, abgeleitet aus den Ergebnissen der magnetischen Messungen, komplexgebundenem Zustand sind unmittelbar zu entnehmen. Man sieht, dass in der Chemie der sonst den Di-benzolmetall-Komplexen recht ähnlichen Metall-di-cyclopentadienyle kein Gegenstück zu $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ existiert, da dort $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit 2 Überschuss-Elektronen bereits den Extremfall darstellt.

TABELLE 2

ELEKTRONENKONFIGURATIONEN UND MAGNETISCHE MOMENTE DER DI-AROMATEN- π -KOMPLEXE VON Co, Fe UND Ni MIT $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$ UND $\text{Ar} = \text{C}_6(\text{CH}_3)_6$, STAND 1964

K_{ZM} = Elektronenkonfiguration des freien Zentralmetall-Ions bzw. -atoms; Σe^- = durch Komplexbildung formal erreichte Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls; $[\text{Ar}]$ = Argon-Elektronenkonfiguration; $[\text{Kr}]$ = Krypton-Elektronenkonfiguration.

Komplex	K_{ZM}	μ_{eff}	Σe^-
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cp}_2]^{+0}$	$[\text{Ar}] 3d^7$	1.76	$[\text{Kr}] \uparrow$
$[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Ar}_2]^-$	$[\text{Ar}] 3d^7$	1.89	$[\text{Kr}] \uparrow$
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Ar}_2]^{--}$	$[\text{Ar}] 3d^7$	1.73	$[\text{Kr}] \uparrow$
$[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cp}_2]^{+0}$	$[\text{Ar}] 3d^8$	2.86	$[\text{Kr}] \uparrow$
$[\text{Fe}^0\text{Ar}_2]^{+0}$	$[\text{Ar}] (3d4s)^8$	3.08	$[\text{Kr}] \uparrow \uparrow$
$[\text{Co}^{\text{I}}\text{Ar}_2]^-$	$[\text{Ar}] 3d^9$	2.95	$[\text{Kr}] \uparrow \uparrow$
$[\text{Co}^0\text{Ar}_2]^{+0}$	$[\text{Ar}] (3d4s)^9$	1.80	$[\text{Kr}] \uparrow \uparrow \uparrow$

Die beim Übergang von $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Ar}_2]^-$ zu $[\text{Co}^0\text{Ar}_2]^{+0}$ eintretende Spinpaarung, durch die der Paramagnetismus auf den Wert für ein ungepaartes Elektron absinkt, steht in Übereinstimmung mit theoretischen Behandlungen der Metall-Ring-Bindung in Sandwich-Komplexen. Überträgt man z.B. das schon frühzeitig von Ruch für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus MO-Berechnungen hergeleitete Termschema⁵ formal auf $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$, so steht für dessen 3 Überschusselektronen ein doppelt entarteter antibindender Energiezustand oberhalb der die Elektronen der Kryptonschale aufnehmenden molecular orbitals zur Verfügung.

Zur Deutung des Dipolmoments bieten sich verschiedene, nicht mehr zentrosymmetrische Strukturen an, die zunächst nur als Möglichkeiten diskutiert werden können. Der Verlust der Zentrosymmetrie eines Moleküls vom Di-benzol-chrom(0)-Typ erscheint denkbar:

a) unter Beibehaltung paralleler Ringe durch Ausbildung verschieden grosser Ring-Metall-Abstände;

b) durch Schrägstellung der Ringe gegeneinander, wie sie z.B. für $(C_5H_5)_2MoH_2$ berechnet⁶ und gefunden⁷ sowie für $Pb(C_5H_5)_2$ angenommen wurde⁸;

c) durch unvollständige Einbeziehung des π -Elektronensextetts *eines* Ringes in die Komplexbindung; dieser, in $C_5H_5RhC_6(CF_3)_5$, der Röntgenstrukturanalyse zufolge⁹ vorliegende Strukturtyp kommt jedoch für den Co(o)-Komplex kaum in Betracht. Das gemessene Dipolmoment erscheint hierfür zu gross, und Hydrierversuche blieben erfolglos.

Da $Co^0[C_6(CH_3)_6]_2$ einen entarteten Grundzustand aufweisen dürfte, sind auch Verzerrungen vom Jahn-Teller-Typ denkbar, durch deren Auswirkung das Dipolmoment aber nicht erklärt werden kann.

Die Entscheidung über den tatsächlichen Molekülbau von $Co^0[C_6(CH_3)_6]_2$ muss einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten bleiben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten sind unter hochgereinigtem Stickstoff durchzuführen, da Di-hexamethylbenzol-kobalt(o), besonders in Lösungen, extrem luftempfindlich ist.

1) $Co^0[C_6(CH_3)_6]_2$ aus $\{Co^{II}[C_6(CH_3)_6]_2\}PtCl_6$

In einem 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit einem Einleitungshahn für N_2 bzw. NH_3 , KPG-Rührer und Ableitung zu einem Hg-Überdruckventil, werden 3.56 g (4.5 mMol) feingeriebenes Di-hexamethylbenzol-kobalt(II)-hexachloroplatinat(IV)² bei -78° unter lebhaftem Rühren zu 250 ml flüssigem NH_3 zugegeben, das zuvor mit 100 ml N_2 -gesättigtem Pentan unterschichtet worden ist. Sofort anschliessend setzt man der zunächst gelboliven Suspension im Laufe von ca. 2 Stunden 0.55 g (24 mgA) Natrium in kleinen Stückchen zu und hält die Temperatur auf -78° . Das Eintreten der Reduktion ist am schnellen Verschwinden der Blaufärbung gut zu verfolgen; der Kolbeninhalt verfärbt sich allmählich nach dunkelbraun.

Nach Umsatz des gesamten Natriums entfernt man das Kältebad und lässt unter weiterem Rühren alles Ammoniak verdampfen, indem man den Kolben langsam auf 0° aufwärmt. Man gibt nochmals 100 ml Pentan zu, rührt ca. 15 Min bei Raumtemperatur und überführt dann den Kolbeninhalt in ein ca. 250 ml fassendes G4-Frittgefäss. Aus diesem wird die tief rotbraune Pentanlösung rasch in ein Schlenkrohr abgesaugt, das man anschliessend auf -78° kühlt.

Die im Reaktionskolben und auf der Frittenplatte verbliebenen festen Rückstände werden nochmals bei Raumtemperatur mit ca. 100 ml N_2 -gesättigtem Pentan unter lebhaftem Schütteln oder Rühren extrahiert. Man verfährt erneut, wie oben beschrieben, und erhält auf diese Weise eine zweite, gegebenenfalls auch dritte Fraktion. Je nach ihrem an der Farbe leicht zu beurteilenden Gehalt an Di-hexamethylbenzol-kobalt(o) zieht man vor dem Ausfrieren rasch einen Teil des Pentans im Vakuum ab. Innerhalb von ca. 15 Std. Tiefkühlen auf -78° setzten sich an den Wandungen der Schlenkrohre nadlige Kristalle ab, deren Farbe je nach Grösse und Beimischung von Hexamethylbenzol zwischen hellbraunrot und purpurschwarz variiert. Man schabt sie mit einem Spatel leicht ab, trennt sie durch Abfritten auf

einer mit Trockeneis gekühlten G₄-Fritte von der noch tief gefärbten Mutterlauge und wäscht mit Pentan (-78° , N₂-gesättigt) nach, bis dieses fast farblos abläuft.

Zur weiteren Reinigung wird die Rohsubstanz aus N₂-gesättigtem Pentan umkristallisiert; man nimmt sie hierzu unter Rühren oder Schütteln im Solvens konzentriert auf und zieht dann die entstandene Lösung über eine G₄-Frittenplatte in ein Schlenkrohr ab, das man zunächst auf -40° , später *ca.* 24 Std. auf -78° kühlt. Die dabei abgeschiedenen Kristalle, meist schöne, dunkle Nadeln, werden, wie zuvor beschrieben, isoliert, nachgewaschen und schliesslich durch kurzes Trocknen am Hochvakuum rein erhalten.

Die Aufarbeitung der Mutterlaugen lohnt sich nicht, da in ihnen das während der Aufarbeitung durch Zersetzung entstandene Hexamethylbenzol angereichert ist. Sie lassen sich aber zu Reaktionen verwenden, in denen dieses nicht stört. Ausbeute: 470 mg (26 % d.Th., bez. auf eingesetztes CoC₂₄H₃₆PtCl₆). (Gef.: C, 74.65; H, 9.73; Co, 15.28; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 355. C₂₄H₃₆Co ber.: C, 75.17; H, 9.46; Co, 15.37 %; Mol.-Gew., 383.49.)

2) $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ aus $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$

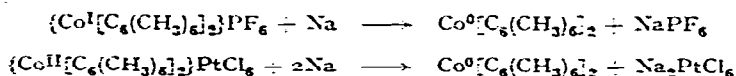
Di-hexamethylbenzol-kobalt(I)-hexafluorophosphat² (4.23 g, 8 mMol) wird wie bei 1) mit 0.2 g (8.7 mgA) Natrium umgesetzt; im Gegensatz zu 1) tritt die Reduktion nur zögernd ein. Die gegen Ende der Umsetzung nach 3 bis 4 Std. grünliche Mischung färbt sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur unter Abscheidung rötlicher Krusten braun. Die Aufarbeitung geschieht wie unter 1). Man erhält, gegebenenfalls nach mehrfacher Umkristallisation aus Pentan oder Hexan, etwa 370 mg $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ in dunkelrotbraunen Nadeln. Die Ausbeute (12 % d.Th., bez. auf CoC₂₄H₃₆PF₆) kann erheblich höher liegen, wenn es gelingt, schon bei der ersten oder zweiten Kristallisation gut ausgebildete Kristalle zu erhalten.

DANK

Für die magnetischen Messungen danken wir Dipl. Chem. K. SCHWARZHANS, für die Aufnahme der Debyeogramme Dipl. Chem. E. PAULUS (beide Universität München), für die Aufnahme der IR-Spektren Frl. G. AMAN. Für die Diskussion theoretischer Aspekte sind wir Dr. H. P. FRITZ und Dr. R. D. FISCHER besonders verbunden. Die Badische Anilin- und Sodafabrik AG. sowie die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützten uns mit einer wertvollen Sachbeihilfe.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von stabilen Salzen des Di-hexamethylbenzol-kobalt(I)- und -kobalt(II)-Komplexkations kann Di-hexamethylbenzol-kobalt(0) gemäss

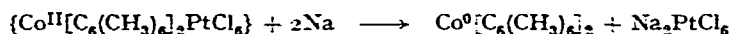
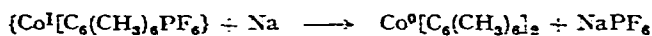


durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei -78° dargestellt werden. Der gut kristallisierende, in unpolaren organischen Solventien lösliche, extrem luftempfindliche und thermisch labile Komplex ist in festem und gelöstem Zustand para-

magnetisch, einem ungepaarten Elektron entsprechend. Sein überraschendes Dipolmoment von 1.78 ± 0.07 D schliesst eine zentrosymmetrische Struktur vom Dibenzol-chrom(0)-Typ aus. Das Problem der Molekelgestalt wird im Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration diskutiert.

SUMMARY

Bis(hexamethylbenzene)cobalt(0) can be prepared from stable salts of the bis(hexamethylbenzene)cobalt(I) and bis(hexamethylbenzene)cobalt(II) cations by reduction with sodium in liquid ammonia at -78° , according to the following equations:



The complex, which is thermally labile and very air-sensitive, forms crystals which are soluble in nonpolar solvents. In the solid state and in solution the compound is paramagnetic, to the extent of one unpaired electron. The unexpected dipole moment of 1.78 ± 0.07 D excludes the possibility of a centrosymmetric structure analogous to dibenzenechromium(0). The problem of the molecular shape and its relationship to the electronic configuration is discussed.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 1137.
- 2 E. O. FISCHER UND H. H. LINDNER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 307.
- 3 H. FÜRSTENBERG, Diplomarbeit T.H., München, 1956; F. RÖHRSCHEID, Diplomarbeit Universität, München, 1962.
- 4 E. O. FISCHER UND F. RÖHRSCHEID, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 183.
- 5 E. RUCH, *Z. Physik. Chem. Frankfurt* 6 (1956) 356.
- 6 C. J. BALLHAUSEN UND J. P. DAHL, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 1333.
- 7 M. J. BENNETT, M. GERLOCH, J. A. MCCLEVERTY UND R. MASON, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 357.
- 8 H. P. FRITZ UND E. O. FISCHER, *J. Chem. Soc.*, (1961) 547 und die frühere dort zitierte Literatur.
- 9 M. R. CHURCHILL UND R. MASON, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 365.

J. Organometal. Chem., 2 (1964) 222-229