

## Die Kristallstruktur von *trans*-Bis(isothiocyanato)tetrakis(pyridin)kobalt(II)–Dijodoform, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$

VON HANS HARTL UND SIGRID STEIDL

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34/36,  
D-1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 13. Juli 1979; angenommen am 11. September 1979)

### Abstract

*trans*-Bis(isothiocyanato)tetrakis(pyridine)cobalt(II) diiodoform,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{CoN}_6\text{S}_2 \cdot 2\text{CHI}_3$ , crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with the unit-cell parameters  $a = 8.23(1)$ ,  $b = 12.47(1)$ ,  $c = 19.08(2)$  Å,  $\beta = 108.11(7)^\circ$ ,  $Z = 2$ . The structure was determined by direct methods ( $R = 4.8\%$ , 3202 reflexions). The crystal structure consists of layers built up by *trans*- $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  units linked together by  $\text{CHI}_3$  molecules via S...I donor-acceptor bonding. Each S atom is coordinated by three I atoms in a plane nearly perpendicular to the NCS ion. The S–I bond lengths are 3.361(5), 3.460(5) and 3.510(5) Å.

### Einleitung

Von Donator–Akzeptorkomplexen mit Schwefel-Atomen als Donator und Jodatomen als Akzeptor liegen eine Reihe von Röntgenstrukturaufklärungen vor. Aber nur bei Bis(dijodisothiocyanato)tetrakis(pyridin)kobalt(II),  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS} \cdot \text{J}_2)_2$  (Hartl & Steidl, 1977), gehört das Donatoratom S einer Thiocyanatgruppe an. Der Schwefel in Thiocyanatkomplexen stellt gewöhnlich eine oder zwei Donatorfunktionen zur Verfügung [z.B.  $\text{CsHg}(\text{SCN})_3$ ; Thiele & Messer, 1976]. Im  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$ , über dessen Darstellung und Strukturaufklärung hier berichtet wird, können bis zu drei Jodatome pro Schwefelatom als Akzeptor wirken. Bei einer einfachen Donator-Wechselwirkung von S könnten ein J-Atom, bei einer zweifachen zwei J-Atome eines Jodoformmoleküls gebunden werden. In beiden Fällen sollten die Schwingungsspektren der  $\text{CHJ}_3$ -Gruppe auf Grund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse an den drei Jodatomen eine deutliche Abweichung von den Spektren des kristallinen Jodoforms mit  $C_{3v}$ -Symmetrie zeigen. Da sich die IR- und Ramanspektren der untersuchten Jodoform-Adduktverbindung nur geringfügig von denen des kristallinen Jodoforms unterscheiden, sollte erwartet werden, dass alle drei Jodatome der  $\text{CHJ}_3$ -Gruppe an den Komplex  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  gebunden sind.

### Experimentelles

Zur Darstellung von  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$  wurden 5 g  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  und 8 g  $\text{CHJ}_3$  in einem Gemisch aus 40 ml Äthanol und 30 ml Chloroform gelöst und unter Rückfluss gekocht. Aus der heiss filtrierten Lösung scheiden sich nach einigen Stunden rotbraune, plättchenförmige Kristalle ab.

Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben eine monokline Elementarzelle, deren Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an Hand von koinzidenzfreien Linien einer Guinier-Aufnahme (Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung, Eichsubstanz Si) verfeinert wurden:  $a = 8.23(1)$ ,  $b = 12.47(1)$ ,  $c = 19.08(2)$  Å,  $\beta = 108.11(7)^\circ$ ,  $V = 1861.14$  Å<sup>3</sup>,  $D_c = 2.28$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ . Die systematischen Auslöschungen (Reflexe  $h0l$  nur mit  $l = 2n$ ,  $0k0$  nur mit  $k = 2n$  vorhanden) zeigten, dass nur die Raumgruppe  $P2_1/c$  in Frage kommt.

Von einem Kristall mit den Abmessungen  $0.07 \times 0.13 \times 0.40$  mm (längste Ausdehnung in Richtung der  $c$ -Achse) wurden im Beugungswinkelbereich  $2\theta < 51.6^\circ$  die Intensitäten von 3202 kristallographisch unabhängigen Reflexen vermessen (Stoe Vierkreisdiffraktometer, Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter,  $\theta/2\theta$ -Abtastung). Die Intensitätsmessung zweier Standardreflexe nach jeweils 30 Reflexen ergab, dass sich die Nettointensitäten der Reflexe im Verlauf der gesamten Untersuchung auf dem Diffraktometer um 30% verminderten. Die Abnahme der Reflexintensität wurde durch eine Korrektur der Messwerte anhand der Kontrollreflexe berücksichtigt. Von den vermessenen Reflexen hatte ein hoher Anteil von 1284 Messwerten eine Intensität  $< 2\sigma(I)$ . Diese Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft und es wurde ihnen als Intensität der Betrag des Fehlers  $\sigma(I)$  zugewiesen. Der Fehler  $\sigma(I)$  setzt sich aus dem statistischen Fehler der Gesamtzählrate und einem Zusatzbetrag (3% der Reflexintensität) zusammen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman Spektrometer IR 11, die Raman-Spektren mit einem Cary-Spektrometer, Modell 82 (Anregung 6471 Å) aufgenommen. Die IR-Messungen wurden an Nujol-

suspensionen, die Raman-Untersuchungen an Substanz-Presslingen auf einem rotierenden Präparateträger durchgeführt.

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Das Vorzeichenproblem wurde mit direkten Methoden (*MULTAN*; Germain, Main & Woolfson, 1971) gelöst. Eine Fouriersynthese mit den *E*-Werten als Koeffizienten lieferte die Ortskoordinaten der Jodatome (allgemeine Punktlagen) und des Co-Atoms (auf der erwarteten speziellen Lage  $\bar{1}$ ). Aus Differenzfouriersynthesen mit dem vollen Datensatz konnten anschließend die Koordinaten sämtlicher S-, N- und C-Atome sowie einiger H-Atome ermittelt werden. Die Lagen der fehlenden H-Atome wurden unter der Annahme von C-H-Abständen von 1,0 Å und Winkeln H-C-H von 120° berechnet und in die letzten Verfeinerungszyklen eingegeben. Die Orts- und Temperaturparameter (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop) wurden unter Berücksichtigung von Absorptions- und Extinktionskorrektur ( $\mu$  für Mo  $K\alpha = 5,77 \text{ mm}^{-1}$ ) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Stewart, 1976) verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei

einem konventionellen Zuverlässigkeitsindex  $R = 4,8\%$  und einem gewichteten Wert  $R_w = 5,7\%$ . Das Gewicht wurde dabei  $w = x \times y$  gesetzt ( $x = 1$  für  $\sin \theta \geq 0,215$ ;  $x = \sin \theta / 0,215$  für  $\sin \theta < 0,215$ ;  $y = 1$  für  $|F_o| < 145$ ;  $y = 145/F_o$  für  $|F_o| \geq 145$ ). Für J, Co, C, N und S wurden die Atomformfaktoren von Cromer & Mann (1968), für H die von Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. Bei Jod und Kobalt wurde der Realteil der anomalen Dispersion (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) berücksichtigt. Der Extinktionskoeffizient erreichte durch die Verfeinerung einen Wert  $g = 0,029$  (Larson, 1967). Die endgültigen Lageparameter sind in Tabelle 1, die wichtigsten Abstände und Winkel in Tabelle 2 aufgeführt.\*

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY 76 durchgeführt (Stewart, 1976).

### Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Volumzunahme, die beim Übergang vom adduktfreien Komplex  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  zum Addukt  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$  erfolgt ( $173 \text{ \AA}^3/\text{CHJ}_3$ ), entspricht etwa dem Volumbedarf, den die Moleküle  $\text{CHJ}_3$  im kristallinen Jodoform ( $151 \text{ \AA}^3$ ) beanspruchen. Dies unterstreicht die unterschiedliche chemische Natur der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Adduktverbindung des  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  gegenüber den Einlagerungsverbindungen der Komplexe  $\beta\text{-M}(\text{pic})_4(\text{NCS})_2$  ( $M =$

Tabelle 1. *Fraktionelle Atomkoordinaten*

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

	x	y	z
Co	0,5	0,5	0,5
S	0,1733 (6)	0,2237 (3)	0,3362 (2)
N(3)	0,3522 (17)	0,3864 (10)	0,4260 (7)
C(2)	0,279 (2)	0,318 (1)	0,389 (1)
C(1)	0,242 (2)	0,484 (1)	0,108 (1)
J(1)	0,4682 (2)	0,5790 (1)	0,1376 (1)
J(2)	0,2083 (2)	0,4004 (1)	0,0054 (1)
J(3)	0,2356 (2)	0,3746 (1)	0,1945 (1)
N(1)	0,3826 (15)	0,6305 (8)	0,4257 (6)
C(12)	0,333 (2)	0,614 (1)	0,353 (1)
C(13)	0,262 (2)	0,690 (2)	0,301 (1)
C(14)	0,239 (3)	0,791 (2)	0,326 (1)
C(15)	0,290 (2)	0,811 (1)	0,398 (1)
C(16)	0,358 (2)	0,727 (1)	0,446 (1)
N(2)	0,3112 (15)	0,5063 (9)	0,5586 (6)
C(22)	0,215 (2)	0,424 (1)	0,560 (1)
C(23)	0,097 (2)	0,420 (1)	0,597 (1)
C(24)	0,075 (3)	0,508 (2)	0,634 (1)
C(25)	0,170 (3)	0,598 (2)	0,634 (1)
C(26)	0,287 (2)	0,593 (1)	0,595 (1)
H(12)	0,41 (2)	0,56 (1)	0,34 (1)
H(13)	0,23 (2)	0,68 (1)	0,25 (1)
H(14)	0,25 (1)	0,85 (1)	0,30 (1)
H(15)	0,28 (2)	0,87 (1)	0,41 (1)
H(16)	0,37 (3)	0,74 (2)	0,48 (1)
H(22)	0,25 (2)	0,36 (1)	0,53 (1)
H(23)	0,06 (2)	0,37 (1)	0,60 (1)
H(24)	0,03 (2)	0,50 (1)	0,66 (1)
H(25)	0,16 (3)	0,69 (2)	0,67 (1)
H(26)	0,36 (2)	0,66 (1)	0,59 (1)

\* Die Liste der Strukturaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34759; 18 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2. *Abstände (Å) und Winkel (°)*

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Co-N(1)	2,18 (1)	C(1)-J(1)	2,13 (2)
Co-N(2)	2,18 (1)	C(1)-J(2)	2,16 (2)
Co-N(3)	2,10 (1)	C(1)-J(3)	2,16 (2)
C(2)-N(3)	1,15 (1)	J(1)···J(2)	3,542 (2)
C(2)-S	1,62 (1)	J(1)···J(3)	3,554 (2)
S-J(1'')	3,361 (5)	J(2)···J(3)	3,560 (2)
S-J(3)	3,460 (5)		
S-J(2')	3,510 (5)		
N(1)-Co-N(2)	93,7 (5)	N(3)-C(2)-S	178,9 (14)
N(1)-Co-N(3)	91,1 (4)	C(1)-J(3)-S	170,3 (8)
N(2)-Co-N(3)	90,8 (5)	C(1')-J(2')-S	176,5 (8)
Co-N(3)-C(2)	174,7 (10)	C(1'')-J(1'')-S	173,4 (7)
J(1)-C(1)-J(2)	111,3 (8)	C(2)-S-J(3)	84,5 (9)
J(1)-C(1)-J(3)	112,0 (6)	C(2)-S-J(2')	82,9 (9)
J(2)-C(1)-J(3)	111,3 (7)	C(2)-S-J(1'')	91,3 (9)
		J(2')-S-J(3)	165,6 (2)
		J(1'')-S-J(3)	94,1 (2)
		J(1'')-S-J(2')	79,0 (1)

Co, Ni; pic = 4-Methylpyridin), bei denen die Aufnahme der Gastmoleküle in vorhandene Hohlräume des Kristallgitters ohne gerichtete Bindungen und ohne Volumzunahme erfolgt (Andreotti, Bocelli & Sgarabotto, 1972). Die Kristallstruktur von  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$  wird durch die Ausbildung von intermolekularen Donator-Akzeptorbindungen zwischen den Schwefelatomen des Thiocyanations und den Jodatomen des Jodoforms geprägt (Fig. 1). Die Verknüpfung der Moleküle  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  und  $\text{CHJ}_3$  ist dabei so, dass Schichten parallel zur Ebene *bc* ausgebildet werden (Fig. 1 und 2). Die kürzesten, intermolekularen Abstände zwischen den Schichten entsprechen van der Waals-Kontakten.

#### Die Baueinheit $-\text{NCS}-(\text{CHJ}_3)_3-$

Die Packung innerhalb der Schichten (Fig. 2) wird durch das Koordinationsverhalten der S- bzw. J-Atome bestimmt. An den intermolekularen S-J-Bindungen

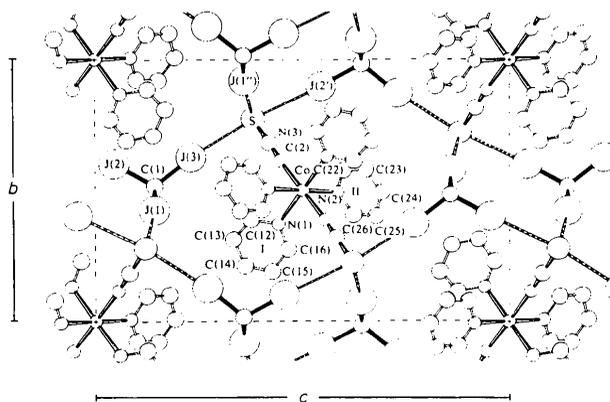


Fig. 1. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$  auf die Ebene *bc*. (I) und (II) bezieht sich auf die im Text verwendete Bezeichnung der beiden kristallographisch ungleichwertigen Pyridinringe.

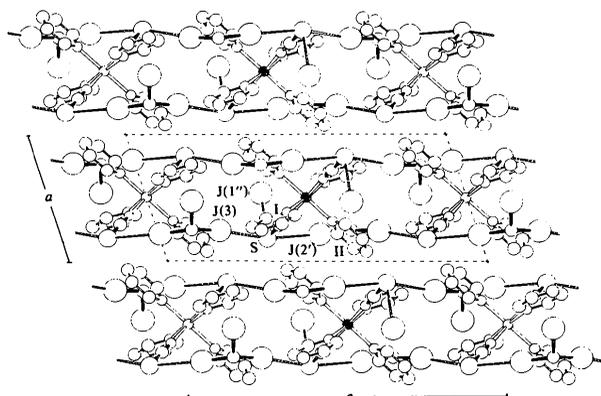


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$  auf die Ebene *ac* (leere Kugel für Atome Co bedeuten  $y = 0$ , ausgefüllte Kugel  $y = \frac{1}{2}$ ). (I) und (II) bezieht sich auf die im Text verwendete Bezeichnung der beiden kristallographisch ungleichwertigen Pyridinringe.

sind alle Jodatome des Jodoforms beteiligt. Jedes Schwefelatom ist *T*-förmig von drei Jodatomen, die drei verschiedenen Jodoform-Molekülen angehören, umgeben (Fig. 1). Die Bindungsabstände S-J sind mit 3,361, 3,460 und 3,510 Å gegenüber der Summe der van der Waals-Radien von 4,0 Å deutlich kürzer und sind vergleichbar mit den Werten in den Komplexen Dithian-Jodoform (Bjorvatten & Hassel, 1961) bzw.  $\text{S}_8$ -Schwefel-Jodoform (Bjorvatten, 1962), wo die S-J-Abstände 3,29 bzw. 3,44 Å betragen. Der gegenüber S-J-Bindungen in  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS} \cdot \text{J}_2)_2$  vergrößerte Abstand ist einerseits durch die schlechteren Akzeptoreigenschaften des Jodatoms im Jodoform im Vergleich zu dem im  $\text{J}_2$ , andererseits durch die höhere Koordinationszahl des Schwefels im Jodoform-Komplex zu erklären.

In Thiocyanatkomplexen, in denen das S-Atom an ein oder zwei Akzeptoratome *A* gebunden ist, liegen die Winkel C-S-A und A-S-A jeweils nahe bei 90° (z.B. Thiele & Messer, 1976). Dies spricht für eine Beteiligung der *p*-Elektronenpaare des Schwefels an diesen Bindungen. Ähnliche Verhältnisse liegen bei dem hier beschriebenen NCS-Jodoformkomplex vor. Die Atomanordnungen C-S-J und J-S-J sind jeweils angenähert rechtwinklig (Tabelle 2). Neu ist, dass ein drittes Akzeptoratom hinzukommt, das die rechtwinklige Anordnung J-S zu einer *T*-förmigen Gruppierung J-S-J erweitert (Fig. 1). Die Lage der

Akzeptoratome *J* in der Ebene, die senkrecht zum Thiocyanation durch das S-atom geht, stimmt gut mit Elektronendichtemessungen in Thiocyanatverbindungen überein (Bats & Coppens, 1977). Die für Donator-Akzeptorbindungen verfügbaren Elektronenpaare wurden dort in einem diffusen Ring um das S-Atom senkrecht zur C-S-Bindung gefunden. Die Elektronendichte auf der dem C-Atom abgewandten Seite des S-Atoms dagegen ist gering und deshalb für Donator-Akzeptorbindungen ungeeignet.

Die Winkel C-J-S (Tabelle 2) weichen nur geringfügig von der für *n*-σ\* Donator-Akzeptorbindungen erwarteten linearen Anordnung ab. Die intramolekularen Abstände C-J und Winkel J-C-J sind vergleichbar mit den Werten in Jodoformaddukten wie z.B. Chinolin-Jodoform (3:1),  $\text{S}_8$ -Jodoform (3:1), Hexamethylentetramin-Jodoform (1:1). Iwata & Watanabe (1974) ermittelten durch Neutronenbeugungsuntersuchungen an einem fehlgeordneten Kristall als mögliche C-J-Bindungslängen im festen Jodoform 2,11 oder 2,18 Å. Eine Strukturaufklärung älteren Datums (Kitaigorodskii, Khotsyanova & Struchkov, 1951) ergab, vermutlich ebenfalls an einem fehlgeordneten Kristall, einen Wert von 2,18 Å. Da man voraussetzen kann, dass die Adduktbildung die C-J-Abstände gegenüber dem reinen Jodoform vergrößert und nicht verringert, kann die Entscheidung

für den Wert 2,11 Å aufgrund der hier gefundenen C–H-Abstände von 2,13 und 2,16 Å bestätigt werden. Allerdings sind die C–J-Bindungslängen der Adduktverbindung gegenüber den Werten im gasförmigen bzw. festen Jodoform nur geringfügig vergrößert. Das bedeutet, dass die Abstände in Jodoform durch die Adduktbildung, bzw. durch intermolekulare Kontakte nur wenig beeinflusst werden (Tabelle 3). Ebenfalls unempfindlich gegenüber der Koordination am Schwefel ist der C–S-Bindungsabstand im Thiocyanation. Lediglich im  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS} \cdot \text{J}_2)_2$  ist der Abstand C–S durch den Einfluss der starken S–J-Bindung deutlich aufgeweitet (Tabelle 5).

#### Die Baueinheit $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$

Co besetzt zentrosymmetrische Punktlagen und ist in Form eines leicht verzerrten Oktaeders von den Stickstoffatomen der vier Pyridinringe und der beiden NCS-Gruppen umgeben. Die Abstände  $\text{Co}-\text{N}_{\text{py}}$  bzw.  $\text{Co}-\text{N}_{\text{NCS}}$  haben Werte von 2,18 bzw. 2,10 Å und unterscheiden sich damit nur geringfügig von den Abständen im adduktfreien Komplex bzw. im  $\text{J}_2$ -Komplex (Hartl & Brüdgam, 1980; Hartl & Steidl, 1977). Die Winkel  $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$  weichen wenig von  $90^\circ$  ab (Tabelle 2). Die *trans*-Pyridinringe stehen parallel zueinander, die Ebenen der beiden kristallographisch unabhängigen Ringe (*cis*) schneiden sich unter einem Winkel von  $69,9^\circ$ . Pyridinring (I) bildet mit der Ebene, die durch die vier Pyridinstickstoffatome und Co gebildet wird, einen Winkel von  $60,2^\circ$ , Pyridinring (II) einen von  $58,1^\circ$ . Die C–C- bzw. C–N-Abstände innerhalb der Ringe zeigen keine auffälligen Abweichungen

von den bei anderen Pyridinkomplexen gefundenen Werten. Die C- und N-Atome der Pyridinringe liegen mit einer Streubreite von 0,02 Å innerhalb einer Ebene. Der Winkel  $\text{N}-\text{C}-\text{S}$  im Thiocyanat beträgt  $178,9 (14)^\circ$ . Während die Atomanordnung  $\text{Co}-\text{N}-\text{CS}$  in den Adduktverbindungen mit  $\text{J}_2$  und  $\text{CHJ}_3$  nahezu linear ist, bildet sie im adduktfreien Komplex  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  einen Winkel von  $155^\circ$ . Da sich in diesen drei Verbindungen weder die Bindungslängen des NCS-Ions, noch die  $\text{Co}-\text{N}$ -Abstände wesentlich unterscheiden, muss das veränderte Koordinationsverhalten des Isothiocyanations auf unterschiedliche Packungsbedingungen und nicht auf einen grundsätzlich anders gearteten Bindungscharakter am N-Atom zurückgeführt werden.

#### Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren (IR und Raman) von  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$  im Bereich der C–J-Schwingungen entsprechen in der Bandenlage denen des festen Jodoforms, wo ebenfalls ausgeprägte intermolekulare Wechselwirkungen (hier vom Typ  $\text{J} \cdots \text{J}$ ) auftreten. Lediglich die im kristallinen Jodoform entartete C–J-Valenzschwingung  $\nu_5$  bei  $574 \text{ cm}^{-1}$  und die entartete Deformationsschwingung bei  $108 \text{ cm}^{-1}$  sind im Falle des  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$  auf Grund der reduzierten Symmetrie des Jodoform-Moleküls in zwei Banden bzw. eine Bande mit Schulter aufgespalten (Tabelle 4). Ein Vergleich mit den C–J-Schwingungen des Jodoforms in Lösung (z.B. Benzol) zeigt, dass die C–J-Deformationsschwingungen bei gleichen Wellenzahlen auftreten, während die C–J-Valenz-

Tabelle 3. Vergleich von Bindungslängen (Å) und -winkeln ( $^\circ$ ) in Jodoform und Jodoformaddukten

Verbindung	C–J	$\angle \text{J}-\text{C}-\text{J}$	$\text{J} \cdots \text{X}$	X	Summe der van der Waals-Radien	Methode der Strukturaufklärung	Literatur
$\text{HCJ}_3$ (gasförmig)	2,12 (4)	113,0	–	–	–	Elektronenbeugung	Bastiansen (1946)
$\text{HCJ}_3$ (fest)	2,18 (2)	109,4 (5)	3,98 4,34 4,42	J	4,30	Röntgenbeugung	Kitaigorodskii, Khotsyanova & Struchkov (1951)
$\text{HCJ}_3$ (fest)	2,11 oder 2,18	114,6 oder 109,2	3,94 4,36 4,41	J	4,30	Neutronenbeugung	Iwata & Watanabe (1974)
$\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$	2,13 (2) 2,16 (2)	111,3 (8) 112,0 (6)	3,361 (5) 3,460 (5) 3,510 (5)	S	4,0	Röntgenbeugung	Diese Arbeit
$3\text{S}_8 \cdot \text{HCJ}_3$	2,10	115,9	3,44	S	4,0	Röntgenbeugung	Bjorvatten (1962)
Dithian. $\text{CHJ}_3$	2,03 (5) 2,20 (5)		3,32 (1)	S	4,0	Röntgenbeugung	Bjorvatten & Hassel (1961)
Diselenan. $\text{CHJ}_3$	2,05 (5) 2,13 (5) 2,24 (5)	102,2 (21) 110,2 (21) 116,8 (23)	3,465 (9) 3,514 (9)	Se	4,15	Röntgenbeugung	Bjorvatten (1963)
3Chinolin. $\text{CHJ}_3$	2,12		2,99	N	3,65	Röntgenbeugung	Bjorvatten & Hassel (1959)
Hexamethyltetra- min. $\text{HCJ}_3$	2,14		2,93	N	3,65	Röntgenbeugung	Dahl & Hassel (1970)

schwingungen in den beiden kristallinen Verbindungen entsprechend der Schwächung der C–J-Bindung durch die stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen um ca 10 Wellenzahlen niedriger liegen.

In Tabelle 5 sind einige charakteristische Bindungsdaten (Abstände, Winkel, Schwingungsfrequenzen) der Verbindung  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$  den entsprechenden Werten des adduktfreien  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  und des Jodadduktes gegenübergestellt. Es zeigt sich deutlich, dass die Veränderungen innerhalb des Donatormoleküles  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  bei der Adduktbildung mit  $\text{J}_2$  stärker sind als mit  $\text{CH}_3\text{J}$ .

Tabelle 4. IR- und Raman-Daten von Jodoform (Kristallin, gelöst und in der Adduktverbindung) ( $\text{cm}^{-1}$ )

Art der Schwingung	$\text{CH}_3\text{J}$ (Krist.)		$\text{CH}_3\text{J}$ - (Lösung)	$\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$	
	IR <sup>(2)</sup>	Raman <sup>(1)</sup>	Raman <sup>(1)</sup>	IR	Raman
$\nu_2 (A_1)$	426	428	440	426	430
$\nu_3 (A_1)$	148–150	152	156	150	155
$\nu_5 (E)$	577,5	574	585	578/581	574/581
$\nu_6 (E)$	108	108	110	110	110

(1) Dawson & Berenblut (1975). (2) Hendra & Sadisivan (1965).

Tabelle 5. Vergleich von Bindungslängen (Å), -Winkel ( $^\circ$ ) und Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) in  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ ,  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot \text{J}_2$

	$\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$	$\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$	$\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot \text{J}_2$
S...J	–	3,361 (5) 3,460 (5) 3,510 (5)	2,797 (2)
C–S	1,628 (3)	1,62 (1)	1,664 (5)
C≡N	1,160 (3)	1,15 (1)	1,141 (6)
Co–N <sub>CS</sub>	2,084 (2)	2,10 (1)	2,105 (4)
Co–N <sub>py</sub>	2,192 (2) 2,214 (2)	2,18 (1) 2,18 (1)	2,169 (5) 2,218 (6)
Co–N–CS	155,9 (2)	174,7 (10)	177,3 (7)
N–C–S	179,2 (2)	178,9 (14)	179,3 (9)
$\nu(\text{C–S})$	801 <sup>(1)</sup>	785	770
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2070 <sup>(1)</sup>	2100	2110
$\nu(\text{Co–N}_{\text{CS}})$	270 <sup>(2)</sup>	258	259
$\nu(\text{Co–N}_{\text{py}})$	204 <sup>(2)</sup> 216	213 226	213 225

Der Bandenzuordnung wurden die Arbeiten von: (1) Forster & Goodgame (1966) bzw. (2) Frank & Rogers (1966) zugrunde gelegt.

Wir danken Herrn Dr W. Dreissig, Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, sehr herzlich für seine Unterstützung bei der Durchführung der Intensitätsmessungen.

#### Literatur

- ANDRETTI, G. D., BOCELLI, G. & SGARABOTTO, P. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 51–54.
- BASTIANSEN, O. (1946). *Tidsskr. Kjem. Bergves. Metall.* **6**, 1–2.
- BATS, J. & COPPENS, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1542–1548.
- BJORVATTEN, T. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 749–754.
- BJORVATTEN, T. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 2292–2300.
- BJORVATTEN, T. & HASSEL, O. (1959). *Acta Chem. Scand.* **13**, 1261–1262.
- BJORVATTEN, T. & HASSEL, O. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 1429–1436.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DAHL, T. & HASSEL, O. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 377–383.
- DAWSON, P. & BERENBLUT, B. J. (1975). *Spektrochim. Acta Part A*, **31**, 1049–1054.
- FORSTER, D. & GOODGAME, D. M. (1966). *J. Chem. Soc.* **S.170–171**.
- FRANK, C. W. & ROGERS, L. B. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 615–621.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HARTL, H. & BRÜDGAM, I. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 162–165.
- HARTL, H. & STEIDL, S. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 6–10.
- HENDRA, P. J. & SADISIVAN, N. (1965). *Spektrochim. Acta*, **21**, 1127–1133.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, 2. Aufl., S.215–216. Birmingham: Kynoch Press.
- IWATA, Y. & WATANABE, T. (1974). *Annu. Rep. Res. React. Inst. Kyoto Univ.* **7**, 87–93.
- KITAIGORODSKII, A. I., KHOTSYANOVA, T. L. & STRUCHKOV, YU. T. (1951). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **78**, 1161–1164.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
- STEWART, J. M. (1976). The XRAY 76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- THIELE, G. & MESSER, D. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **421**, 24–36.