

Acyclische Liganden mit fixierter Koordinationsgeometrie, I

1:2-Komplexe von Cobalt(II) mit den Anionen von

2,2'-Dihydroxydiphenyloxid und -sulfid – Kristall- und Molekülstruktur von

Natrium-bis[diphenylsulfid-2,2'-diolato(2-)]cobaltat(II)-

Aceton-Wasser (1/2/1)

Acyclic Ligands with Fixed Coordination Geometry, I

1:2 Complexes of Cobalt(II) with the Anions of 2,2'-Dihydroxydiphenyloxide and -sulfide –
Crystal and Molecular Structure of Sodium bis[diphenylsulfide-2,2'-diolato(2-)]cobaltate(II)-
Acetone-Water (1/2/1)

Hartmut Müller, Arno Holzmann, Winfried Hinrichs und Günter Klar*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Herrn Prof. Dr. Reinhard Nast zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **37b**, 341–347 (1982); eingegangen am 23. Oktober 1981

Bis[diphenylchalcogenide-2,2'-diolato(2-)]cobaltate(II),
Bidentate diphenyloxide-2,2'-diolate, Tridentate Diphenylsulfide-2,2'-diolate

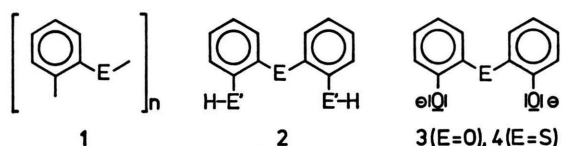
The synthesis of bis[diphenylchalcogenide-2,2'-diolato(2-)]cobaltate(II) compounds is described. In these complexes diphenyloxide-2,2'-diolate acts as a bidentate, diphenylsulfide-2,2'-diolate as a tridentate chelating ligand leading to tetrahedral or octahedral coordinated cobalt(II), resp.

An X-ray analysis of sodium bis[diphenylsulfide-2,2'-diolate(2-)]cobaltate(II)-acetone-water (1/2/1) shows the ligands to occupy *fac*-, their sulfur atoms *cis*-positions. The Co–O distances (average 204.5 pm) are in the normal range while the C–S distances (average 248.5 pm) are longer than usually found indicating weaker bonds to sulfur than to oxygen.

Bei unseren Arbeiten über Komplexe von Liganden mit fixierter Koordinationsgeometrie erwiesen sich die oligomeren *o*-Phenylenchalkogenide **1** ($E = O, S, Se$; $n = 2, 3, 4$) als Ligandensysteme, die den Zentralmetallen teilweise ungewöhnliche Koordinationsweisen aufzwingen können [1]. In den für die Synthese von **1** benötigten 2,2'-Dihydroxy- bzw. 2,2'-Dimercaptodiarylchalkogeniden **2** ($E, E' = O, S, Se$) sind die potentiellen Donoratome ähnlich nahe beieinander angeordnet, so daß auch für diese Verbindungen interessante Ligandeneigenschaften zu erwarten sind. Dabei sollte das Komplexbildungsverhalten der Verbindungen **2** zusätzlich noch von der Natur der Donoratome (ihrer „Härte“ im Sinne von Pearson [2]) beeinflusst werden.

Da die Diaryloxide im Vergleich zu den Diarylsulfiden schlechte Komplexliganden sind, sollte von den Anionen ihrer 2,2'-Dihydroxy-Derivate das der

Sauerstoffverbindung (**3**) nur als zweizähniger, das der Schwefelverbindung (**4**) aber als dreizähniger Chelatligand fungieren. In 1:2-Komplexen würden dann die Zentral-Ionen die Koordinationszahlen 4 bzw. 6 besitzen. Wählt man nun ein Zentral-Ion



aus, das in seinen Komplexen beide Koordinationszahlen ausbilden kann, so sollte das Koordinationsverhalten von **3** und **4** nur noch durch die Donoreigenschaften ihrer mittleren Atome E bestimmt werden. Für derartige Untersuchungen schienen die nun erstmals synthetisierten Komplexe von Cobalt(II) gut geeignet.

Darstellung und Charakterisierung der Diphenylchalkogeniddiolat-Komplexe

Die 1:2-Komplexe von Cobalt(II) mit den Diarylchalkogenid-2,2'-diolaten **3** und **4** bilden sich

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Klar.
0340-5087/82/0300-0341/\$ 01.00/0

glatt, wenn man in 2-Propanol als Lösungsmittel die Natriumsalze der betreffenden 2,2'-Dihydroxydiarylchalkogenide mit wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid im erforderlichen Molverhältnis umsetzt. In 2-Propanol sind die Ausgangssubstanzen und die entstehenden Komplexe gut, das bei der Reaktion auch noch sich bildende Natriumchlorid aber schwer löslich. Dennoch bereitete die Abtrennung des Natriumchlorids Schwierigkeiten, weil es selbst bei höherer Temperatur nur langsam und in fein verteilter, daher schwer filtrierbarer Form ausgeschieden wurde.

Derivat des Diaryloxid-Liganden ($L^{2-} = 3$)

Um den Komplex $\text{Na}_2[\text{CoL}_2]$ (5) analysenrein isolieren zu können, war es notwendig, durch Zugabe von Hexan zu der filtrierten Reaktionslösung zunächst letzte Reste von Natriumchlorid zusammen mit einer Vorfällung des Komplexes abzutrennen. Die Ausbeute betrug daher nur ca. 30%. Der Komplex, der als violettes Pulver anfiel, ist löslich in Alkoholen und Aceton, wenig löslich in Ethern und unlöslich in reinen und chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Die Koordinationsweise des Liganden 3 ergibt sich aus dem magnetischen Verhalten und aus dem Elektronenspektrum des Komplexes 5. Cobalt(II)-Komplexe verhalten sich nämlich magnetisch normal bei oktaedrischer und tetraedrischer, magnetisch anomal bei quadratisch-planarer Koordination; die jeweiligen magnetischen Momente (Spinwert + Bahnmoment) betragen 4,7–5,2 BM, 4,4–4,8 BM bzw. 2,4–2,8 BM [3, 4]. Und in den Elektronenspektren weisen sechsfach koordinierte Komplexe gegenüber den vierfach koordinierten im Bereich des sichtbaren Lichts Banden mit deutlich geringerer molarer Extinktion auf ($0 < \epsilon < 100 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [5].

Mit Hilfe der Kernresonanzmethode [6] wurde für 5 ein magnetisches Moment von 4,73 BM gemessen, während für die Banden bei 15000–20000 cm^{-1} im Elektronenspektrum von 5 molare Extinktionskoeffizienten um $250 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ gefunden wurden. Dies spricht eindeutig für eine tetraedrische Koordination von Cobalt(II), d.h. in den Liganden 3 ist der zentrale Ether-Sauerstoff nicht an der Bindung zum Cobalt beteiligt. In bezug auf das Zentral-Ion müssen in 5 darüber hinaus alle aromatischen Ringe der Liganden äquivalent sein; denn im Protonenresonanzspek-

trum von 5 findet man für die aromatischen Protonen nur vier Signale etwa gleicher Intensität bei –6,2 ppm, 4,1 ppm, 5,2 ppm und 24,4 ppm (bezogen auf das Lösungsmittelsignal von Aceton- d_6 , das auf 2,0 ppm gesetzt wurde). Diese Isotropieverschiebungen werden durch das paramagnetische d^7 -System des Zentral-Ions verursacht und sind ihrer Größe nach typisch für tetraedrische Cobalt(II)-Komplexe [7].

Derivate des Diarylsulfid-Liganden ($L^{2-} = 4$)

Nach der oben beschriebenen Methode ließen sich hier keine einheitlichen Verbindungen erhalten. Es gelang aber, durch Zugabe von Tetraphenylphosphoniumchlorid zur Reaktionsmischung eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $\text{Na}_3[\text{PPh}_4][\text{CoL}_2]_2$ (6, $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) auszufällen und durch Waschen mit Wasser von mitausgefallenem Natriumchlorid zu befreien. Wegen seiner Schwerlöslichkeit konnte 6 nicht weiter charakterisiert werden.

Schließlich wurde noch versucht, den Komplex mit dem Diarylsulfid-Liganden 4 mit Aceton aus dem Rückstand eines Reaktionsansatzes herauszulösen. Auch wenn der Komplex zu wenig löslich war, um daraus ein präparatives Verfahren entwickeln zu können, so wurden doch durch Übersichten der filtrierten Aceton-Lösung mit Hexan nach zwei Wochen einige wenige violette, stäbchenförmige Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Aufgrund der Strukturbestimmung ist die Substanz ein 2:1-Komplex mit der Zusammensetzung $\text{Na}_2[\text{CoL}_2] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) (das Solvat-Wasser stammt aus dem zwar destillierten, aber nicht eigens absolutierten Aceton).

Bestimmung und Beschreibung der Struktur des Diphenylsulfiddiolat-Komplexes

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 7, durch die die Lagen aller Atome einschließlich der Wasserstoffatome bestimmt werden konnten, sind in Tab. I und II zusammengestellt. Abb. 1 gibt die räumliche Anordnung der Atome im komplexen Anion von 7 zusammen mit dem Numerierungsschema wieder.

In 7 wirken die Diphenylsulfiddiolat-Ionen als dreizählige Chelatliganden und führen zu einer oktaedrischen Koordination am zentralen Cobalt(II)-Ion. Die Liganden besetzen jeweils faciale Po-

sitionen in der Weise, daß eine *cis*-Anordnung der Schwefelatome resultiert.

Bei näherer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß im Anion von 7 erhebliche Abweichungen von der idealen oktaedrischen Anordnung auftreten, wie besonders deutlich aus den Bindungswinkeln am zentralen Cobalt(II)-Ion abzulesen ist (Tab. IV). Mit den Donoratomen des gleichen Liganden bildet das Cobalt O–Co–O-Winkel größer und O–Co–S-Winkel kleiner 90° . Unter den Winkeln des Cobalts mit den Donoratomen verschiedener Liganden betragen der S–Co–S-Winkel mehr und der ihm gegenüberliegende O–Co–O-Winkel weniger als 90° , die Winkel mit *trans*-ständigen Donoratomen jeweils weniger als 180° . Dieser Befund legt nahe, daß die Diarylsulfid-Schwefel weniger fest als die Phenolat-Sauerstoffe an das Cobalt gebunden sind. Dafür sprechen auch die gemessenen Bindungslängen. Im Vergleich zu analogen Cobalt(II)-Verbindungen liegt nämlich der Co–O-Abstand (Mittelwert

204,5 pm) im üblichen Bereich von 190–210 pm [8–14], der Co–S-Abstand (Mittelwert 248,5 pm) ist aber größer als sonst beobachtete Werte von 230–240 pm [15, 16] und ähnelt eher den 253,7 pm in einem Komplex mit dem Anion der Schiffsbasis aus 5-Chlor-2-hydroxy-benzophenon und Bis-(3-aminopropyl-1)sulfid [17]. Der Co–S-Abstand ist aber immer noch deutlich kleiner als der van der Waals-Abstand (Kovalenzradius von Cobalt(II): 132 pm [18], van der Waals-Radius von Schwefel: 165 pm [19]).

Durch die Koordination erhält das Schwefelatom des Liganden, ähnlich wie in den Triorganylsulfonium-Verbindungen, eine trigonal-pyramidale Umgebung. Der C–S–C-Winkel ($102,0^\circ$) entspricht den bei anderen Komplexen mit Diorganylsulfid-Liganden gefundenen Werten von 95 – 105° [15, 20–25]. Im allgemeinen sind bei diesen Komplexen aber die M–S–C-Winkel größer als die dazugehörigen C–S–C-Winkel, während sie bei 7 – als Ausdruck der

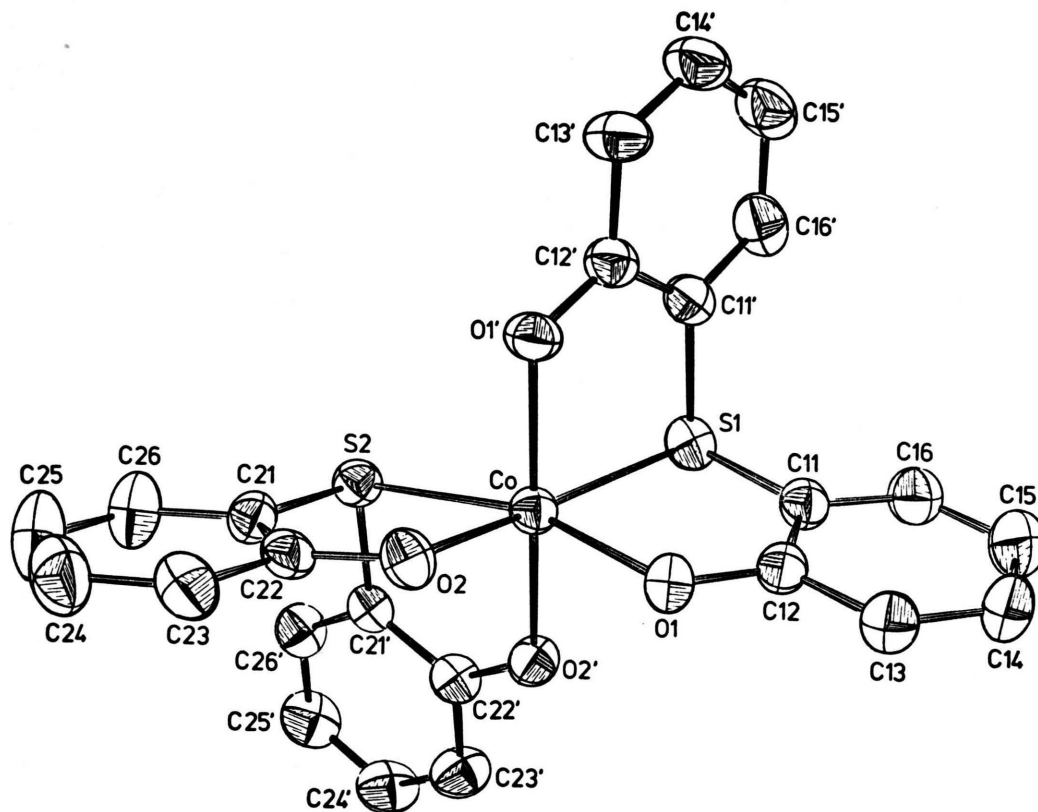


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung und Numerierungsschema für das komplexe Anion von 7. Die asymmetrische Einheit enthält darüber hinaus noch zwei Natrium-Ionen (Na1, Na2), zwei Acetonmoleküle (O3, C31–C33; O4, C41–C43) und ein Wassermolekül (O5).

Tab. I. Kristalldaten des Komplexes
 $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{S})_2] \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)
 mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem: monoklin			
Raumgruppe: $P2_1/n$			
$a = 1221,8(2)$ pm	$Z = 4$		
$b = 1824,4(7)$ pm	$V = 3209,6 \times 10^6$ pm ³		
$c = 1498,2(5)$ pm	$M = 671,60$		
$\beta = 106,03(2)^\circ$	$\rho_c = 1,39$ g/cm ³		

Tab. II. Koordinaten der Nichtwasserstoffatome von 7
 mit Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c
Co	0,8561(0)	0,5879(0)	0,0917(0)
S1	0,9416(1)	0,5850(0)	0,2639(1)
O1	0,9381(2)	0,4895(1)	0,0968(1)
O1'	0,7149(2)	0,5527(1)	0,1307(1)
C11	1,0139(3)	0,5007(2)	0,2613(2)
C12	1,0006(3)	0,4637(2)	0,1770(2)
C13	1,0601(3)	0,3971(2)	0,1798(3)
C14	1,1299(3)	0,3716(2)	0,2622(3)
C15	1,1423(4)	0,4085(3)	0,3444(3)
C16	1,0835(3)	0,4731(2)	0,3435(3)
C11'	0,8165(3)	0,5553(2)	0,2914(2)
C12'	0,7190(3)	0,5427(2)	0,2189(2)
C13'	0,6208(3)	0,5186(2)	0,2427(3)
C14'	0,6236(3)	0,5086(2)	0,3347(3)
C15'	0,7201(4)	0,5217(2)	0,4056(3)
C16'	0,8180(3)	0,5454(2)	0,3843(2)
S2	0,7662(1)	0,7091(0)	0,0515(1)
O2	0,7711(2)	0,5613(1)	—0,0412(1)
O2'	0,9929(2)	0,6400(1)	0,0698(1)
C21	0,6912(3)	0,6824(2)	—0,0633(2)
C22	0,7048(3)	0,6106(2)	—0,0945(2)
C23	0,6435(3)	0,5038(2)	—0,1858(2)
C24	0,5731(3)	0,6448(2)	—0,2415(3)
C25	0,5591(3)	0,7143(2)	—0,2090(3)
C26	0,6179(3)	0,7323(2)	—0,1200(3)
C21'	0,8893(3)	0,7516(2)	0,0340(2)
C22'	0,9872(3)	0,7089(2)	0,0438(2)
C23'	1,0799(3)	0,7443(2)	0,0231(2)
C24'	1,0749(4)	0,8167(2)	—0,0016(3)
C25'	0,9790(4)	0,8582(2)	—0,0078(3)
C26'	0,8861(4)	0,8257(2)	0,0101(2)
Na1	0,3914(1)	0,0404(1)	0,4403(1)
Na2	0,1694(1)	0,0406(1)	0,5163(1)
O3	0,2126(2)	0,0974(1)	0,3843(2)
C31	0,1747(3)	0,1369(2)	0,3184(3)
C32	0,2375(5)	0,1481(3)	0,2467(3)
C33	0,0663(4)	0,1774(3)	0,3070(5)
O4	0,7248(3)	0,3594(2)	0,1100(3)
C41	0,7527(4)	0,3203(3)	0,1760(4)
C42	0,8050(5)	0,3480(3)	0,2713(4)
C43	0,7358(6)	0,2395(3)	0,1655(4)
O5	0,5107(2)	0,5863(2)	0,0118(2)

Tab. III. Bindungsabstände (pm) im komplexen Anion
 von 7 mit Standardabweichungen in Klammern.

	$j = 1$	$j = 2$
Co —Sj	250,1(1)	246,8(1)
Co —Oj	204,7(2)	203,4(2)
Co —Oj'	207,0(2)	202,7(2)
Sj —Cj1	178,0(3)	177,8(3)
Sj —Cj1'	177,5(4)	177,6(4)
Oj —Cj2	131,9(3)	132,1(3)
Oj' —Cj2'	132,2(4)	131,3(4)
Cj1 —Cj2	140,1(5)	141,5(5)
Cj1' —Cj2'	139,0(4)	140,1(5)
Cj2 —Cj3	141,2(5)	140,0(4)
Cj2' —Cj3'	141,3(5)	141,0(5)
Cj3 —Cj4	137,3(5)	138,0(5)
Cj3' —Cj4'	138,1(6)	136,9(6)
Cj4 —Cj5	137,5(6)	138,6(6)
Cj4' —Cj5'	137,3(5)	137,7(7)
Cj5 —Cj6	137,9(6)	136,8(5)
Cj5' —Cj6'	139,0(6)	137,2(7)
Cj6 —Cj1	138,3(5)	139,0(5)
Cj6' —Cj1'	139,8(5)	139,6(5)

Tab. IV. Bindungswinkel ($^\circ$) im komplexen Anion
 von 7 mit Standardabweichungen in Klammern.

O1'—Co—O2'	168,5(1)		
O1—Co—S2	167,1(1)	O2—Co—S1	163,6(1)
O1—Co—O2	86,5(1)		
O1—Co—O1'	98,9(1)	O2—Co—O2'	100,0(1)
O1—Co—O2'	90,0(1)	O2—Co—O1'	87,8(1)
O1—Co—S1	83,3(1)	O2—Co—S2	84,4(1)
O1'—Co—S1	81,1(1)	O2'—Co—S2	82,6(1)
O1'—Co—S2	89,9(1)	O2'—Co—S1	92,8(1)
S1—Co—S2	107,6(0)		
	$j = 1$	$j = 2$	
Co —Oj —Cj2	120,0(2)	119,4(2)	
Co —Oj' —Cj2'	121,3(2)	121,3(2)	
Co —Sj —Cj1	93,7(1)	93,8(1)	
Co —Sj —Cj1'	96,0(1)	95,1(1)	
Cj1 —Sj —Cj1'	101,9(2)	102,0(2)	
Oj —Cj2 —Cj1	122,9(3)	122,6(3)	
Oj' —Cj2' —Cj1'	123,1(3)	122,5(3)	
Oj —Cj2 —Cj3	119,8(3)	121,0(3)	
Oj' —Cj2' —Cj3'	119,6(3)	121,6(3)	
Sj —Cj1 —Cj2	120,0(2)	119,7(2)	
Sj —Cj1' —Cj2'	118,4(3)	118,4(2)	
Sj —Cj1 —Cj6	118,8(3)	119,0(3)	
Sj —Cj1' —Cj6'	119,7(2)	119,7(3)	
Cj6 —Cj1 —Cj2	121,2(3)	121,2(3)	
Cj6' —Cj1' —Cj2'	121,9(3)	121,9(4)	
Cj1 —Cj2 —Cj3	117,2(3)	116,4(3)	
Cj1' —Cj2' —Cj3'	117,3(3)	115,9(3)	
Cj2 —Cj3 —Cj4	120,3(3)	121,3(3)	
Cj2' —Cj3' —Cj4'	120,2(3)	121,5(4)	
Cj3 —Cj4 —Cj5	121,8(4)	121,4(3)	
Cj3' —Cj4' —Cj5'	122,0(4)	121,5(4)	
Cj4 —Cj5 —Cj6	118,8(4)	118,6(4)	
Cj4' —Cj5' —Cj6'	119,0(4)	118,9(4)	
Cj5 —Cj6 —Cj1	120,7(4)	121,1(4)	
Cj5' —Cj6' —Cj1'	119,6(3)	120,2(4)	

schwachen Cobalt/Schwefel-Bindung – mit $94,3^\circ$ merklich kleiner sind. Der C–S-Abstand (177,7 pm) entspricht dem für Diarylsulfide typischen Bereich [27]. Der Bindungswinkel an den Sauerstoffatomen der Liganden beträgt $120,5^\circ$; der C–O-Abstand (131,9 pm) liegt zwischen dem Einfach- und Doppelbindungsabstand (143 bzw. 123 pm [28]) und damit im Bereich von 125–135 pm für Komplexe mit Phenolat-Liganden [8, 9, 11, 14]. Dies läßt sich mit einer sp^2 -Hybridisierung der Sauerstoff-Valenzorbitale und einer π -Wechselwirkung mit den dazugehörigen aromatischen Systemen erklären. Der Einfluß des +M-Effekts der Sauerstoff- und des –I-Effekts der Schwefelsubstituenten wirkt sich auch auf die Gestalt der Phenylringe aus: die C–C-Abstände der O- und S-substituierten C-Atome sind größer, die anderen kleiner als der Mittelwert von 138,9 pm; von den C–C–C-Winkeln innerhalb der Ringe sind die an Cj1(S) und Cj4 größer, die an Cj2(O) und Cj5 kleiner als der Mittelwert von $120,0^\circ$ ($j = 1,2$).

Diskussion der Ergebnisse

Abb. 2 gibt in vereinfachter Form ein anschauliches Bild für das unterschiedliche Verhalten der Liganden des Typs 2 in ihren $[ML_2]$ -Komplexen. Für den Fall, daß 2 nur als zweizähniger Ligand fungiert, wird für die Komplexe die Anordnung A vorgeschlagen, denn

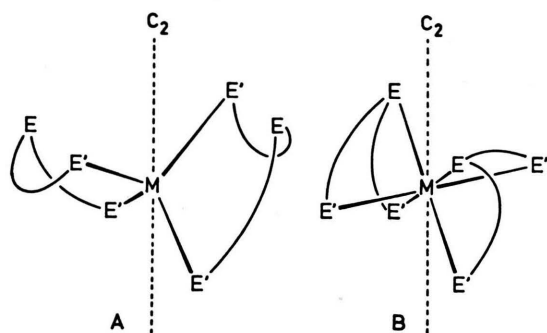


Abb. 2. Strukturen der Komplexe $[ML_2]$ mit 3 und/oder 4 als zweizähligen (A) bzw. als dreizähligen Chelatliganden (B).

nach Modellbetrachtungen zeigt A unter allen noch denkbaren Anordnungen die geringsten Wechselwirkungen zwischen den Arylresten der Liganden und ist daher sterisch am günstigsten. Der Anord-

nung B mit dreizähligen Liganden auf facialem Positionen und cis-Stellung der jeweils mittleren Donoratome E liegt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von 7 zugrunde. Man kommt zwanglos von A nach B, wenn man die zunächst nicht koordinierten Donoratome E dem Zentralmetall nähert und dabei gleichzeitig die Bindungswinkel $E'-M-E'$ ändert. Da man davon ausgehen kann, daß bei der Umsetzung von Cobalt(II) mit den Liganden 3 und 4 in einem ersten Schritt nur die Diolat-Sauerstoffe (äußere Donoratome E') gebunden werden, wird also bei einer darauffolgenden Koordinierung der mittleren Donoratome E die Struktur des dann entstehenden Komplexes von den räumlichen Erfordernissen des Primärkomplexes bestimmt. Dabei wird E um so eher mit dem Cobalt(II) in Wechselwirkung treten, je größer seine „Weichheit“ [2] ist; während Sauerstoff noch nicht, Schwefel nur schwach an das Cobalt gebunden wird, sollte Selen schon normale Bindungen ausbilden können.

Die Formen A und B besitzen bei idealer Anordnung der Liganden als einziges Symmetrieelement noch eine zweizählige Drehachse (Punktsymmetrie C_2) und sind daher chiral. In der Kristallstruktur von 7 allerdings ist die Anordnung verzerrt, eine strenge C_2 -Symmetrie liegt dort nicht vor.

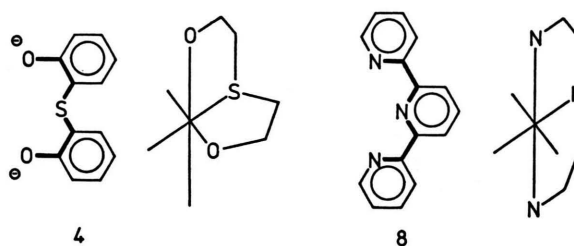


Abb. 3. Vergleich der dreizähligen Chelatliganden Diphenylsulfid-2,2'-diolat(2-) (4) und Terpyridyl (8).

Der dreizählige Ligand 4 kann mit dem ebenfalls dreizähligen Terpyridyl (8) verglichen werden (Abb. 3). Die beiden Liganden unterscheiden sich vor allem bezüglich des mittleren Donoratoms, das nur bei 8 eine sp^2 -Hybridisierung der Valenzorbitale aufweist. Daher ist 8 in seinen Komplexen planar, 4 dagegen gefaltet: der erstere Ligand besetzt meridionale [29–33], der andere faciale Positionen.

Experimentelles

Darstellung der Ausgangsverbindungen

2,2'-Dihydroxydiphenyloxid: In einer modifizierten Ullmann-Reaktion [34, 35] wurde aus 2-Brom- und 2-Hydroxyanisol zunächst 2,2-Dimethoxydiphenyloxid [36] dargestellt und dann durch Spaltung der Methylether-Gruppierung mit Essigsäureanhydrid/Bromwasserstoffsäure [37] in die Hydroxy-Verbindung [36] überführt.

2,2'-Dihydroxydiphenylsulfid: 5,5'-Dibrom-2,2'-dihydroxydiphenylsulfid, das aus 4-Bromphenol und Schwefeldichlorid erhalten worden war [38], wurde mit Zink in alkalischer Lösung enthalogeniert [39].

Natriumsalze der 2,2'-Dihydroxydiphenylchalkogenide: Nach der Umsetzung der Dihydroxy-Verbindungen mit Natriummethanolat in Methanol (durch Lösen der erforderlichen Menge Natrium gewonnen) und Eindampfen der Lösung fielen die Natriumdiolate in gut wägbarer Form an.

Darstellung der Komplexe

Alle Umsetzungen wurden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt.

Natrium-bis[diphenyloxid-2,2'-diolato(2-)]-cobaltat(II) (5): Die Lösung von 0,52 g (4 mmol) wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid in 20 ml 2-Propanol wurde zu der Lösung von 1,97 g (8 mmol) Natriumdiphenyloxid-2,2'-diolato(2-) in 80 ml 2-Propanol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 8 h unter Rückfluß gekocht, anschließend auf ca. 25 ml eingengt und auf -20 °C gekühlt. Das ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wurde mit 50 ml *n*-Hexan versetzt und gekühlt. Es fiel ein violettes Pulver aus, das abgesaugt, mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet wurde. Ausbeute 0,6 g (30% d. Th.).

$C_{24}H_{16}CoNa_2O_6$ (505,3)

Ber. C 57,05 H 3,19 Co 11,66,
Gef. C 56,45 H 3,27 Co 11,76.

Trinatrium-tetraphenylphosphonium-di{bis[diphenylsulfid-2,2'-diolato(2-)]cobaltat(II)} (6): 0,82 g (6,3 mmol) wasserfreies Cobalt(II)-chlorid, gelöst in 50 ml 2-Propanol, wurden bei 50 °C zu einer Lösung

von 3,31 g (12,6 mmol) Natrium-diphenylsulfid-2,2'-diolato(2-) in 50 ml 2-Propanol gegeben. Beim anschließenden Zutropfen einer Lösung von 4,96 g (12,6 mmol) Tetraphenylphosphoniumchlorid in 50 ml 2-Propanol erhielt man einen bläulichen Niederschlag, der abfiltriert und mit stickstoffgesättigtem Wasser chloridfrei gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Hochvakuum lag ein bläuliches Pulver vor. Ausbeute 2,8 g (64% d. Th.).

$C_{72}H_{52}Co_2Na_3O_8PS_4$ (1391,3)

Ber. C 62,16 H 3,77 Co 8,47 P 2,23,
Gef. C 62,52 H 4,07 Co 9,27 P 2,84.

Strukturbestimmung

Die Röntgenstrukturdaten wurden auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer der Fa. Hilger und Watts nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik ($4 < 2\theta < 50^\circ$) und unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,069$ pm) gesammelt. Insgesamt wurden 5364 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen. Die Umwandlung der Intensitäten in Strukturamplituden erfolgte mit den üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen, wobei auf eine Absorptionskorrektur wegen des kleinen $\mu \cdot R$ verzichtet werden konnte. Die Lagen der Cobaltatome konnten durch Patterson-, die der anderen Nichtwasserstoffatome durch gewichtete Differenz-Fourier-Synthesen gefunden werden. LSQ- und Strukturfaktorrechnungen mit anisotropen Temperaturfaktoren ergaben auch die Lagen der Phenylwasserstoffatome; die Lagen der restlichen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die anschließende Rechnung nach der Gesamtmatrixmethode (mit fixierten C-H-Bindungsabständen) lieferte für 4796 Reflexe mit $F > 3\sigma$ einen R -Wert von 4,3% ($R_G = 4,1\%$). Für sämtliche Rechnungen wurde das Programm SHELX 76 [40] verwendet.

Die Koordinaten der Wasserstoffatome, die Temperaturfaktoren aller Atome sowie die Bindungsabstände und -winkel in den Solvatmolekülen können bei den Autoren erfragt werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Weiß für die Überlassung von Meßzeit an dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafften Einkristalldiffraktometer, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] K. von Deuten und G. Klar, *Cryst. Struct. Comm.* **10**, 757 und 765 (1981).
- [2] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- [3] F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 771, Wiley, New York-Chichester-Brisbane-Toronto 1980.
- [4] H. Nishikawa und S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37**, 8 (1964).
- [5] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, S. 318ff., Elsevier, Amsterdam-London-New York 1968.
- [6] H. P. Fritz und K.-E. Schwarzahns, *J. Organomet. Chem.* **1**, 208 (1964).
- [7] C. Benelli, I. Bertini und D. Gatteschi, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 661.
- [8] S. Brückner, M. Calligaris, G. Nardin und L. Randaccio, *Acta Crystallogr. B* **25**, 1671 (1969).
- [9] R. DeIasi, S. L. Holt und B. Post, *Inorg. Chem.* **10**, 1498 (1971).
- [10] B. F. Hoskins, R. Robson und D. Vince, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 392.

- [11] B. F. Hoskins, R. Robson und G. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **16**, 121 (1976).
- [12] R. J. Irving, M. L. Post und R. W. Baker, *J. Chem. Soc. Dalton* **1975**, 1898.
- [13] A. H. White und A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 1377.
- [14] R. G. Little, *Acta Crystallogr. B* **35**, 2398 (1979).
- [15] F. A. Cotton und D. L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4189 (1965).
- [16] G. Fallani, R. Morassi und F. Zanobini, *Inorg. Chim. Acta* **12**, 147 (1975).
- [17] E. M. Boge, G. M. Mockler und E. Sinn, *Inorg. Chem.* **16**, 467 (1977).
- [18] J. Kleinberg, W. J. Argersinger und E. Griswold, *Inorganic Chemistry*, S. 85, Heath, Boston 1960.
- [19] F. A. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 667, Clarendon Press, Oxford 1975.
- [20] C.-I. Brändén, *Arkiv Kemi* **22**, 83 (1964).
- [21] L. P. Haugen und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **8**, 1072 (1969).
- [22] D. W. Meek und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **8**, 1915 (1969).
- [23] R. S. McEwen und G. A. Sim, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1897.
- [24] J. Coetzer, *Acta Crystallogr. B* **26**, 1414 (1970).
- [25] W. A. Spofford III., E. L. Amma und C. V. Senoff, *Inorg. Chem.* **10**, 2309 (1971).
- [26] M. Cannas, G. Carta, D. De Filippo, G. Marongiu und E. F. Trogu, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 145 (1974).
- [27] K. von Deuten und G. Klar, *Cryst. Struct. Comm.* **10**, 231 (1980) und dort zitierte Literatur.
- [28] The Chemical Society, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publication No. 11, S. 17, London 1958.
- [29] D. E. C. Corbridge und E. G. Cox, *J. Chem. Soc.* **1956**, 594.
- [30] F. W. B. Einstein und B. R. Penfold, *Acta Crystallogr.* **20**, 924 (1966) und *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 780.
- [31] D. J. Robinson und C. H. L. Kennard, *Austr. J. Chem.* **19**, 1285 (1977).
- [32] C. M. Harris, T. N. Lockyer und N. C. Stephenson, *Austr. J. Chem.* **19**, 1741 (1966).
- [33] J. S. Judge, W. M. Reiff, G. M. Intille, P. Ballway und W. A. Baker (Jr.), *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1711 (1967).
- [34] F. Ullmann und P. Sponagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **38**, 2211 (1905).
- [35] R. G. R. Bacon und O. J. Stewart, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4953.
- [36] F. Ullmann und A. Stein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 622 (1906).
- [37] A. Lüttringhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **528**, 223 (1937).
- [38] F. Dunning, B. Dunning und W. E. Drake, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3466 (1931).
- [39] W. S. Gump und J. C. Vitucci, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 238 (1945).
- [40] G. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge, England 1975.