

Die Kristallstruktur von Bis-triphenylphosphin-äthylen-nickel(0)

VON WOLFGANG DREISSIG UND HANS DIETRICH

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4-6, Deutschland

(Eingegangen am 31. Mai 1967)

The crystal structure of bistrisphenylphosphine-ethylenenickel(0) has been determined from X-ray diffraction data. The space group is $P\bar{1}$ and the cell data are $a = 10.40 \pm 0.02$, $b = 17.6 \pm 0.1$, $c = 10.04 \pm 0.02$ Å; $\alpha = 102.6 \pm 0.3^\circ$; $\beta = 116.9 \pm 0.7^\circ$; $\gamma = 91.8 \pm 0.3^\circ$; $V = 1586$ Å³, $Z = 2$. In the complex the ethylene carbon atoms are approximately coplanar with the nickel and the phosphorus atoms. The nickel atom is probably in the dsp^2 hybridization state.

Experimente

Der von Wilke & Hermann (1962) synthetisierte Komplex bildet gelbe schuppenförmige Kristalle, die luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind und daher für die Aufnahmen unter Inertgas in Glaskapillaren eingeschlossen wurden. Es wurden Röntgenbeugungsdiagramme mit Ni-gelilterter Cu $K\alpha$ -Strahlung an zwei Kristallen hergestellt: von den Kristallen I, II (Drehachsen [100], [001]) wurden Rotationsaufnahmen sowie Weissenbergaufnahmen nullter Ordnung angefertigt, von Kristall II ausserdem Weissenbergaufnahmen bis ($hk8$).

Die Abmessungen der triklinen Elementarzelle ergaben sich aus den Rotationsaufnahmen sowie Weissenbergaufnahmen, die mit NaCl-Pulverlinien geeicht waren, zu

$$\begin{array}{ll} a = 10,40 \pm 0,02 \text{ \AA} & \alpha = 102,6 \pm 0,3^\circ \\ b = 17,58 \pm 0,1 & \beta = 116,9 \pm 0,7 \\ c = 10,04 \pm 0,02 & \gamma = 91,8 \pm 0,3 \\ V = 1586 \text{ \AA}^3. & \end{array}$$

Mit Hilfe der Atomvolumina und Bindungsincremente (Landolt-Börnstein, 1955) errechnet sich ein Molekülvolumen von 728,1 Å³; es befinden sich also zwei Moleküle in der Elementarzelle. Die resultierende Röntgendichte beträgt $D_{R\ddot{o}} = 1,282$ g.cm⁻³.

Die Reflexintensitäten wurden durch visuellen Vergleich mit empirischen Intensitätsskalen auf den Weissenbergaufnahmen von Kristall II gemessen. Dabei wurden zur Einschränkung des Arbeitsaufwandes schwache Reflexe nicht verwertet. Von den 4617 unabhängigen Reflexen, die die Aufnahmen enthalten, wurden so 2505 gemessen, während die restlichen 2112 unter die festgelegte Intensitätsschranke fielen. Extinktion und Absorption wurden nicht berücksichtigt. Die Skalierung der Weissenbergaufnahmen erfolgte während der Strukturbestimmung durch Vergleich mit den berechneten Strukturamplituden.

Strukturbestimmung

Mit den korrigierten Intensitäten wurde zunächst die dreidimensionale Pattersonsynthese berechnet, der die Nickel-Nickel- und die Nickel-Phosphor-Vektoren

entnommen wurden. Bei der Verfeinerung der Nickel- und Phosphor-Parameter mit drei Fouriersynthesen ergaben sich die Lagen der 38 Kohlenstoffatome. Danach wurde die Verfeinerung mit Differenzsynthesen fortgesetzt, wobei zusätzlich die Wasserstoffatome nach sterischen Gesichtspunkten eingesetzt wurden. Abschliessend wurden für die drei Schweratome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt und unter Festhaltung aller anderen Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Der Fehlerindex R betrug schliesslich 11,9%.

Die Berechnungen wurden teilweise mit eigenen Programmen (Dietrich, 1961), grösstenteils mit dem Programmsystem X-ray 63 (I.U.Cr., 1966) im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt.

Ergebnisse

Die berechneten Strukturamplituden sind den beobachteten in Tabelle 1 gegenübergestellt. Tabelle 2 enthält die Atomparameter, aus denen die Bindungslängen in Tabelle 3(a) und die Bindungswinkel in Tabelle 3(b) berechnet sind. Zur Fehlerabschätzung der in Tabelle 3 angeführten Daten bieten sich die je 36 chemisch äquivalenten C-C Bindungslängen bzw. Bindungswinkel in den 6 Phenylgruppen an. Für die C-C Bindungslängen in den Phenylgruppen ergibt sich daraus ein Mittelwert von $1,398 \pm 0,005$ Å. Berücksichtigt man noch den Fehler der Zellabmessungen von ca. 0,5%, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert für Benzol ($1,397 \pm 0,005$ Å) (Mitchell & Cross, 1958). Für den mittleren Fehler der einzelnen Messung erhält man 0,028 Å (2%). Diesen Wert kann man auch für die C-C Bindungslänge des Äthylenmoleküls als mittleren Fehler annehmen, während die von den schweren und daher genauer lokalisierten Ni- und P-Atomen ausgehenden Abstände Ni-P, Ni-C und P-C genauer sein sollten.

Für die Bindungswinkel in den Phenylgruppen ergibt sich der Mittelwert $119,91 \pm 0,46^\circ$ und als mittlerer Fehler der Einzelmessung $2,6^\circ$.

Fig. 1 zeigt ein Molekülmodell und Fig. 2 einen Ausschnitt mit den unmittelbar an das Nickelatom gebundenen Atomen (Phosphor- und Äthylen-Kohlenstoffatome).

BIS-TRIPHENYLPHOSPHIN-ÄTHYLEN-NICKEL(0)

Tabelle 1 (Fort.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000

Tabelle 1 (Fort.)

H _{13,7}	-5	229	-228	H _{16,7}	-6	210	-211	H _{2,8}	1	65*	57	2	286	-269	H _{7,8}	0	66*	17	0	71*	-5	-1	70*	-86	2	59*	-86	
-2	54*	67	-7	67*	94	0	63*	-70	-8	101	-142*	-3	174	-151	0	66*	17	0	71*	-5	-1	70*	-57	-1	70*	-57		
-4	57*	15	-8	66*	57	2	61*	-11	-4	29	61	1	70*	25	1	70*	25	1	70*	-172	-2	142	165	-2	142	165		
-5	58*	-32	-9	66*	117	2	61*	134	H _{5,8}	2	115	134	2	179*	72	3	69*	-13	3	69*	87	-4	70*	72	-4	70*	72	
-5	58*	-26	0	H _{8,7}	3	52*	-43	0	72*	-61	0	72*	-61	0	72*	-61	0	72*	-61	0	72*	-61	0	72*	-61	0	72*	-61
-6	57*	61	-1	52*	39	-1	64*	-20	1	98	-123	0	446	-406	-1	148	137	-2	152	199	-7	63*	64	-5	63*	64		
H _{14,7}	1	156	94	3	172	68	3	172	68	3	172	68	3	172	68	3	172	68	3	172	68	3	172	68	3	172	68	
-1	116	-114	2	224	162	-4	64*	-95	-1	71*	-13	2	72*	-10	-3	291	179	-4	179	163	-9	44*	36	-9	44*	36		
-2	47*	-3	3	46*	-7	-5	88	-67	-2	110	-114	3	69*	53	-4	87	106	-5	69*	31	-5	69*	31	-5	69*	31		
-3	72	83	4	63*	59	6	50*	12	-3	386	432	4	62*	48	-1	60*	70	-1	60*	70	-1	60*	70	-1	60*	70		
-4	52*	-3	5	56*	-1	-7	67	96	-4	212	-263	5	47*	-143	-6	106	111	-7	153	148	-7	153	148	-7	153	148		
-5	52*	-38	6	44*	-9	-8	47*	-48	-5	67*	22	-1	388	373	-7	67*	-103	-8	212	-225	0	113	-92	0	113	-92		
-6	51*	45	-1	52*	39	-2	239	241	H _{17,7}	-7	254	-254	-3	153	-148	-9	72	-57	H _{12,8}	2	135	143	-2	135	143			
H _{15,7}	-3	191	218	0	60*	-68	0	60*	-68	-8	113	144	-6	336	534	H _{8,8}	3	67*	-2	3	72*	-86	-2	154	-177			
-2	124	-137	-5	363	-616	1	58*	-45	H _{6,8}	2	53*	43	0	245	-283	H _{4,8}	3	67*	-2	3	72*	-86	-2	154	-177			
-3	139	129	-6	82	97	2	53*	43	0	245	-283	H _{4,8}	3	67*	-2	3	72*	-86	-2	154	-177	-3	97	96	-3	97	96	
-4	45*	-7	-7	117	141	3	46*	78	0	150	166	0	64*	-6	2	288	238	2	198	-134	-5	115	-163	-5	115	-163		
-5	124	-134	-9	113	139	4	34*	-2	1	150	166	0	64*	-6	2	288	238	2	198	-134	-5	115	-163	-5	115	-163		
H _{11,7}	-9	92	-101	-2	139	131	3	65	-83	2	59	52	1	356	-305	3	69*	-93	4	61*	-53	-1	201	223	-7	58*	-95	
0	212	182	H _{9,7}	-3	62*	38	-1	193	212	3	69*	-34	5	47*	42	-2	70*	44	-8	70*	44	-8	70*	44	-8	70*	44	
1	84	48	0	59*	-21	-5	58*	-29	-3	157	105	5	48*	15	-2	58*	10	-3	69*	-102	7	61*	91	-1	151	137		
1	59*	48	1	146	-133	-6	55*	28	-4	252	206	-1	167	130	-3	229	229	-5	71*	-112	3	86	61	3	86	61		
2	64*	39	2	348	358	-7	49	14	-5	252	206	-2	323	-310	-4	229	-217	-6	322	322	-7	56*	-46	-7	56*	-46		
2	64*	39	3	131	117	-8	38*	40	-6	245	282	-3	243	282	-5	59*	73	-7	71*	-37	1	56*	-46	1	56*	-46		
3	114	91	4	98	-114	-1	71*	-83	-4	398	-269	-6	64*	-45	-8	69*	39	-2	48*	92	-1	64*	0	-1	64*	0		
3	66*	91	5	55*	-18	H _{18,7}	-8	72*	53	-6	129	127	-8	71*	28	-9	69*	70	-9	69*	70	-9	69*	70	-9	69*	70	
4	109	-169	6	42*	3	0	56*	12	0	129	127	-8	71*	28	-9	69*	70	-9	69*	70	-9	69*	70	-9	69*	70		
4	107	-169	-1	55*	-14	0	84	-495	0	129	127	-8	71*	28	-9	69*	70	-9	69*	70	-9	69*	70	-9	69*	70		
5	174	91	-1	41	-16	1	84	-495	0	129	127	-8	71*	28	-9	69*	70	-9	69*	70	-9	69*	70	-9	69*	70		
5	78	91	-3	436	423	2	48*	47	0	69*	-34	0	315	244	0	69*	13	1	71*	-115	-6	58*	38	-6	58*	38		
6	41*	-27	-4	364	-295	3	62	31	1	237	233	0	176	-297	2	71*	-28	4	95	123	-3	71*	-115	-6	58*	38		
6	41*	-27	-4	364	-295	3	62	31	1	237	233	0	176	-297	2	71*	-28	4	95	123	-3	71*	-115	-6	58*	38		
-1	593	-65	-6	67*	-29	-2	58*	-17	3	36*	34	0	315	244	0	69*	13	1	71*	-115	-6	58*	38	-6	58*	38		
-2	527	448	-7	53	92	-3	50*	-46	-1	355	-334	1	176	-297	2	71*	-28	4	95	123	-3	71*	-115	-6	58*	38		
-3	75	87	-8	87*	-25	-4	56*	-46	-2	216	202	2	72*	-64	3	68*	75	-1	176	176	-1	176	176	-1	176	176		
-4	271	-203	-9	282	-314	-5	53*	18	-3	72*	-25	3	121	164	4	60*	-73	-2	215	-182	H _{18,8}	0	55*	33	0	55*	33	
-5	128	84	H _{15,7}	-6	48*	52	-6	48*	52	-4	124	142	4	62*	-35	5	45*	-13	-3	124	105	0	55*	33	0	55*	33	
H _{2,7}	3	140	-207	H _{19,7}	-7	47*	12	-6	121	-119	-1	243	-210	-1	65*	51	-5	72*	83	-1	58*	28	-1	58*	28			
0	319	-798	1	90	-99	0	88	146	0	88	146	-3	39*	-87	-3	39*	-87	-3	39*	-87	-3	39*	-87	-3	39*	-87		
0	297	-298	2	144	114	0	88	146	0	88	146	-3	39*	-87	-3	39*	-87	-3	39*	-87	-3	39*	-87	-3	39*	-87		
1	343	39	3	146	211	1	47*	-72	1	47*	-72	1	47*	-72	1	47*	-72	1	47*	-72	1	47*	-72	1	47*	-72		
1	350	346	4	123	-143	2	64	-41	3	68*	8	0	65*	101	2	71*	-28	4	95	123	-3	71*	-115	-6	58*	38		
2	212	-232	5	53*	-72	-1	53*	-48	3	65*	101	2	71*	-28	4	95	123	-3	71*	-115	-6	58*	38	-6	58*	38		
2	212	-232	5	53*	-72	-1	53*	-48	3	65*	101	2	71*	-28	4	95	123	-3	71*	-115	-6	58*	38	-6	58*	38		
3	161	135	-1	279	-639	-3	74	-73	2	47*	19	0	65*	-57	0	79*	-18	4	41*	-63	-1	51*	59	-1	51*	59		
3	161	135	-2	564	-636	-4	76*	-6	-1	120	-143	0	252	260	0	79*	-18	4	41*	-63	-1	51*	59	-1	51*	59		
4	117	-116	-2	564	-636	-4	76*	-6	-1	120	-143	0	252	260	0	79*	-18	4	41*	-63	-1	51*	59	-1	51*	59		
4	117	-116	-4	344	-295	-6	85	-94	-3	215	156	0	252	260	0	79*	-18	4	41*	-63	-1	51*	59	-1	51*	59		
5	80	-93	-5	67*	-61	-4	72*	13	-4	72*	13	0	252	260	0	79*	-18	4	41*	-63	-1	51*	59	-1	51*	59		
5	80	-93	-5	67*	-61	-4	72*	13	-4	72*	13	0	252	260	0	79*	-18	4	41*	-63	-1	51*	59	-1	51*	59		
6	17	117	-7	226	-264	0	43*	-21	-7	171	125	4	62*	26	3	66*	-21	-3	72*	81	-4	51*	36	-4	51*	36		
6	17	117	-8	147	147	0	43*	-21	-7	171	125	4	62*	26	3	66*	-21	-3	72*	81	-4	51*	36	-4	51*	36		
-1	130	89	-9	63*	-65	-1	38*	59	-8	121	124	5	49*	-9	4	58*	-61	-4	72*	-33	-6	52	-52	-6	52	-52		
-2	290	222	H _{11,7}	-1	46*	42	-1	46*	42	-1	82	93	5	41*	-52	-5	71*	-11	0	112	122	H _{19,8}	0	47*	59	0	47*	59
-2	290	222	H _{11,7}	-1	46*	42	-1	46*	42	-1	82	93	5	41*	-52	-5												

Tabelle 2 (Fort.)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	
H(20)	0,1172	0,3141	0,1370	3,5	
H(21)	0,0111	0,2957	0,3068	3,5	
H(22)	0,1671	0,2833	0,5677	3,5	Ring IV
H(23)	0,3791	0,3385	0,7024	3,5	
H(24)	0,5417	0,3320	0,5230	3,5	
H(26)	0,2803	0,4675	0,2905	3,5	
H(27)	0,1806	0,5746	0,1794	3,5	
H(28)	0,1748	0,5881	0,9389	3,5	Ring V
H(29)	0,3109	0,5044	0,8443	3,5	
H(30)	0,3752	0,3734	0,9199	3,5	
H(32)	0,6660	0,2513	0,3349	3,5	
H(33)	0,9163	0,2957	0,5239	3,5	
H(34)	0,0084	0,4414	0,6281	3,5	Ring VI
H(35)	0,8426	0,5350	0,5318	3,5	
H(36)	0,5872	0,4920	0,3493	3,5	

Tabelle 3.

(a) Bindungslängen (Fehlerdiskussion im Text)

Ni—P(1)	2,13 Å	C(19)—C(20)	1,43 Å
Ni—P(2)	2,18	C(20)—C(21)	1,40
Ni—C(37)	1,93	C(21)—C(22)	1,43
Ni—C(38)	1,94	C(22)—C(23)	1,45
P(1)—C(1)	1,85	C(23)—C(24)	1,41
P(1)—C(7)	1,87	C(24)—C(19)	1,37
P(1)—C(13)	1,78	C(25)—C(26)	1,41
P(2)—C(19)	1,79	C(26)—C(27)	1,39
P(2)—C(25)	1,87	C(27)—C(28)	1,36
P(2)—C(31)	1,80	C(28)—C(29)	1,37
C(1)—C(2)	1,36	C(29)—C(30)	1,46
C(2)—C(3)	1,39	C(30)—C(25)	1,43
C(3)—C(4)	1,42	C(31)—C(32)	1,44
C(4)—C(5)	1,40	C(32)—C(33)	1,35
C(5)—C(6)	1,40	C(33)—C(34)	1,43
C(6)—C(1)	1,40	C(34)—C(35)	1,39
C(7)—C(8)	1,37	C(35)—C(36)	1,38
C(8)—C(9)	1,39	C(36)—C(31)	1,43
C(9)—C(10)	1,38	C(37)—C(38)	1,41
C(10)—C(11)	1,39		
C(11)—C(12)	1,39		
C(12)—C(7)	1,39		
C(13)—C(14)	1,36		
C(14)—C(15)	1,38		
C(15)—C(16)	1,39		
C(16)—C(17)	1,38		
C(17)—C(18)	1,37		
C(18)—C(13)	1,44		

(b) Bindungswinkel (Fehlerdiskussion im Text)

P(1)—Ni—P(2)	111°	C(18)—C(13)—C(14)	113°
C(37)—Ni—C(38)	43	C(13)—C(14)—C(15)	126
P(1)—Ni—C(38)	104	C(14)—C(15)—C(16)	119
P(2)—Ni—C(37)	102	C(15)—C(16)—C(17)	119
Ni—P(1)—C(1)	116	C(16)—C(17)—C(18)	121
Ni—P(1)—C(7)	109	C(17)—C(18)—C(13)	122
Ni—P(1)—C(13)	120	C(24)—C(19)—C(20)	117
Ni—P(2)—C(19)	123	C(19)—C(20)—C(21)	120
Ni—P(2)—C(25)	114	C(20)—C(21)—C(22)	120
Ni—P(2)—C(31)	112	C(21)—C(22)—C(23)	123
C(1)—P(1)—C(7)	100	C(22)—C(23)—C(24)	116
C(1)—P(1)—C(13)	107	C(23)—C(24)—C(19)	124
C(7)—P(1)—C(13)	104	C(30)—C(25)—C(26)	123

Tabelle 3. (Fort.)

C(19)—P(2)—C(25)	101	C(25)—C(26)—C(27)	122
C(19)—P(2)—C(31)	100	C(26)—C(27)—C(28)	120
C(25)—P(2)—C(31)	105	C(27)—C(28)—C(29)	117
C(6)—C(1)—C(2)	119	C(28)—C(29)—C(30)	123
C(1)—C(2)—C(3)	122	C(29)—C(30)—C(25)	114
C(2)—C(3)—C(4)	120	C(36)—C(31)—C(32)	118
C(3)—C(4)—C(5)	118	C(31)—C(32)—C(33)	122
C(4)—C(5)—C(6)	120	C(32)—C(33)—C(34)	120
C(5)—C(6)—C(1)	121	C(33)—C(34)—C(35)	119
C(12)—C(7)—C(8)	118	C(34)—C(35)—C(36)	122
C(7)—C(8)—C(9)	121	C(35)—C(36)—C(31)	120
C(8)—C(9)—C(10)	120		
C(9)—C(10)—C(11)	120		
C(10)—C(11)—C(12)	119		
C(11)—C(12)—C(7)	122		

Diskussion

Wie aus den Fig. 1 und 2 hervorgeht, liegen im Komplex das Nickelatom, die Phosphoratome und die Äthylen-Kohlenstoffatome [C(37) und C(38)] praktisch in einer Ebene. Nur C(37) ist geringfügig (0,15 Å) aus dieser Ebene herausgerückt, was vermutlich durch die Berührung dieser Methylengruppe mit einem *o*-Wasserstoffatom der Phenylgruppe V (unten in Fig. 1) bewirkt wird.

Bemerkenswert sind die kurzen Abstände zwischen Nickel und den Äthylen-Kohlenstoffatomen (1,93 und 1,94 Å). Sie sind um 0,2 Å kürzer als die Ni—C-Abstände in dem Olefinkomplex Biscyclooctadiennickel(0) (Dierks & Dietrich, 1965) und vergleichbar mit denjenigen in Bismethallylnickel (1,98–2,02 Å) (Dietrich & Uttech, 1963; Uttech & Dietrich, 1965). In sterischer Hinsicht hat das Äthylen in dem Komplex eine ungünstige Orientierung, da seine Kohlenstoffatome den Phosphoratomen direkt gegenüberstehen. Die Abstände P(1)—C(38) und P(2)—C(37) von je 3,21 Å Länge (Fig. 2) sind um 0,4 Å kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (1,9 + 1,7 Å) (Pauling, 1962). Sie würden auf 3,6 Å verlängert, wenn sich das Äthylen um 90° um die Komplexbindungsachse drehen könnte. Somit ist eine erhebliche sterische Hin-

derung zwischen den Äthylen-Kohlenstoff- und den Phosphoratomen anzunehmen, die auch sicher nicht durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen, also durch die Packung der Moleküle im Kristall erzwungen sein kann. Daraus muss auf eine beträchtliche orientierende Wirkung der Komplexbindung zwischen Nickel und Äthylen geschlossen werden. Letzteres wird zwanglos erklärt, wenn man für das Nickelatom dsp^2 -Hybridisierung annimmt, ähnlich wie es Chatt, Rowe & Williams (1957) für die ganz ähnlichen Acetylenkomplexe vom Typ $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(R_1C \equiv CR_2)$ wahrscheinlich machten. Das Äthylenmolekül besetzt somit zwei Koordinationsstellen, wobei allerdings der Bindungswinkel C-Ni-C (43°) sehr stark von dem Idealwert (90°) abweicht. Wenn trotz dieser Verzerrung des Bindungswinkels und trotz der sterischen Hinderung durch die Phosphoratome die dsp^2 -Hybridisierung am Nickelatom vorherrscht, so zeigt das, wie erheblich stabiler dieser Zustand im Vergleich zu einer sp^2 -Hybridisierung ist, die ja zu einer Struktur ohne sterische Hinderung führen würde. Diese Feststellung wird weiter gestützt durch die Tatsache, dass sp^2 -Komplexe des Nickels oder seiner Homologen sehr selten vorkommen bzw. instabil sind, wie z.B. der Olefinkomplex *all-trans*-Cyclododecatrien[1,5,9]nickel(0) (Wilke, 1963), den man schon mehr als Einschlussverbindung des Nickelatoms (Dietrich & Schmidt, 1965) analog den Cyclodextrin-Einschlussverbindungen (Cramer & Henglein, 1957; Cramer, 1952a,b) auffassen kann. Andererseits gibt es sehr viele stabile dsp^2 -Komplexe des Nickels bzw. anderer Atome oder Ionen mit gleicher Elektronenanordnung. Auch Zeise's Salz, $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]H_2O$, gehört dazu. Darin steht aber das Äthylen senkrecht auf der Ebene der $PtCl_3$ -Gruppe (Wunderlich, 1955), da es hier nur eine Koordinationsstelle zu besetzen braucht.

Herrn Professor R. Brill danken wir für sein Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Professor G. Wilke für die Anregung der Untersuchung, die zur Verfügung gestellte Substanz und wertvolle Diskussionen. Für Rechenzeit haben wir dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt und dem Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, München, zu danken. Fräulein A. Baier danken wir für einen Teil der Intensitätsmessungen.

Literatur

- CHATT, J., ROWE, G. A. & WILLIAMS, A. A. (1957). *Proc. Chem. Soc.* 208.
 CRAMER, F. (1952a). *Angew. Chem.* **64**, 136.
 CRAMER, F. (1952b). *Angew. Chem.* **64**, 437.
 CRAMER, F. & HENGLEIN, F. M. (1957). *Chem. Ber.* **90**, 2561.
 DIERKS, H. & DIETRICH, H. (1965). *Z. Kristallogr.* **122**, 1.

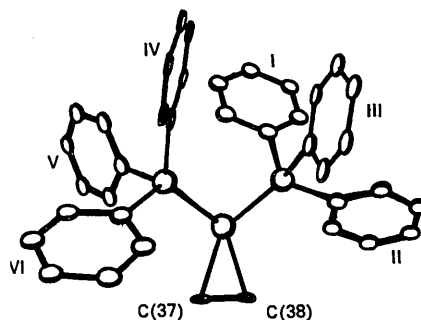


Fig. 1. Molekülmodell von Bistriphenylphosphin-äthylen-nickel(0).

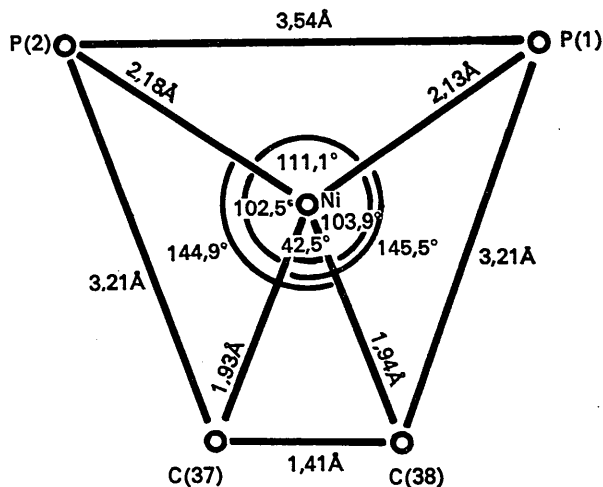


Fig. 2. Skizze zur Anordnung der an das Nickelatom gebundenen Atome.

- DIETRICH, H. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 470.
 DIETRICH, H. & SCHMIDT, H. (1965). *Naturwiss.* **52**, 301.
 DIETRICH, H. & UTTECH, R. (1963). *Naturwiss.* **19**, 613.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, S. 201.
 I.U.Cr. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*. 2nd edition. Utrecht: Oosthoek.
 LANDOLT-BÖRNSTEIN (1955). *Zahlenwerte und Funktionen*, I. Band, 4. Teil, S. 519. Berlin-Göttingen-Heidelberg.
 MITCHELL, A. D. & CROSS, L. C. (1958). In *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publication No. 11. London: The Chemical Society.
 PAULING, L. (1962). *Die Natur der chemischen Bindung*, 245. Weinheim.
 UTTECH, R. & DIETRICH, H. (1965). *Z. Kristallogr.* **122**, 60.
 WILKE, G. (1963). *Angew. Chem.* **75**, 10.
 WILKE, G. & HERMANN, G. (1962). *Ang. Chem. Internat. Edn.* **1**, 549.
 WUNDERLICH, J. A. & MELLOR, D. P. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 57.