

trans-Dichlorotetrakis(hydrazidothiophosphorsäurediphenylester)nickel(II)

VON UDO ENGELHARDT, BERND FRIEDRICH UND BRIGITTE STROMBURG

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

(Eingegangen am 23. Juni 1981; angenommen am 14. September 1981)

Abstract

$C_{48}H_{52}Cl_2N_8NiO_8P_4S_4$ is triclinic, $P\bar{1}$, with $a = 6.352$ (2), $b = 14.530$ (3), $c = 31.894$ (4) Å, $\alpha = 99.5$ (1), $\beta = 91.9$ (1), $\gamma = 100.5$ (1)°, $V = 2848$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.458$, $D_m = 1.40$ (6) Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined to a final $R = 0.059$ ($R_w = 0.062$) based on 4574 contributing reflections (non-H atoms anisotropic, positional parameters of H atoms). The title compound is a reaction product of diphenyl hydrazidothiophosphate with nickel(II) chloride in methanol. The monodentate hydrazido ligands coordinate through the terminal β N atoms. N–N distances vary from 1.391 (9) to 1.459 (8) Å. Rather large P–N–N angles up to 126.9 (5)° are associated with the shorter N–N distances.

Einleitung

Bei der Umsetzung von Dihydrazidothiophosphorsäuremonophenylester (DHTPPh) oder Monohydrazidothiophosphorsäurediphenylester (MHTPPh) (Fig. 1) mit Salzen zweifach positiver Übergangsmetalle entstehen Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung (Engelhardt & Scherer, 1976; Casteran-Baumassy, Dagnac & Gleizes, 1979; Dagnac & Casteran-Baumassy, 1980; Engelhardt, Friedrich & Kirner, 1981). Der Ligand MHTPPh könnte aufgrund freier Elektronenpaare am endständigen Stickstoff der Hydrazido-Gruppe und am Schwefel potentiell als zweizähliger Chelatligand fungieren. Die Zusammensetzung eines von uns isolierten Eisen-Komplexes $Fe^{II}(MHTPPh)_2Cl_2$ lässt eine entsprechende Struktur erwarten. Aus methanolischer Lösung erhielten wir dagegen einen Nickel-Komplex der Zusammensetzung $Ni^{II}(MHTPPh)_4Cl_2$, der nach Auskunft der Ligandenfeldspektren das Ni^{2+} -Ion in oktaedrischer Koordination enthält. Die Zusammensetzung erlaubt keine eindeutige Aussage über Art der Koordination der Liganden, da sowohl eine Struktur mit vier einzähligen Liganden MHTPPh und zwei Chlorid-Ionen in der Koordinationssphäre des Nickels, als auch

eine Struktur mit zwei- und einzähligen Liganden denkbar wäre, wobei in diesem Fall die Chlorid-Ionen nicht mit dem Nickel direkt koordinieren sollten. Da sich vom Nickel-Komplex aus Methanol geeignete Kristalle gewinnen liessen, sollte eine von uns in Angriff genommene Röntgen-Einkristall-Strukturaufklärung eine eindeutige Antwort geben. Während der Durchführung unserer Untersuchung erschien die Publikation einer französischen Arbeitsgruppe (Casteran-Baumassy *et al.*, 1979), in der die Autoren unter anderem über die Strukturaufklärung eines Nickel-Komplexes berichten, der ein entsprechendes Derivat der Monohydrazidothiophosphorsäure, nämlich den Diethylester als Komplexliganden enthält und eine analoge Zusammensetzung besitzt: $Ni^{II}(L)_4Br_2$. Die Röntgenstrukturaufklärung ergab, dass in dieser Verbindung die Liganden L einzählig über die endständigen NH_2 -Gruppen gebunden sind. Die beiden Bromid-Ionen vervollständigen die oktaedrische Koordination. Der Schwefel ist nicht an der Koordination beteiligt.

Experimentelles

Die Gitterkonstanten und das Kristallsystem wurden aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ermittelt. Ein DEC PDP 15/40 gesteuertes Stoe-Vierkreis-Diffraktometer mit Ni-gelilterter $Cu K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,54179$ Å) diente für die weiteren röntgenographischen Messungen. Genaue Gitterkonstanten wurden durch Vermessung hochindizierter Achsenreflexe bestimmt. Im Bereich $5,6 < 2\theta < 96,0^\circ$ wurden die integralen Reflexintensitäten von 5194 kristallographisch unabhängigen Reflexen vermessen [θ - 2θ -Abtastung, Abtastbereich $\Delta\theta = (0,79 + 0,43 \text{ tg}\theta)^\circ$, Messzeit zwischen 10 und 30 s pro Grad abhängig von der Reflexintensität, Schwächungsfilter bei hohen Intensitäten, Untergrundmessung mit je der halben Messzeit der Intensitätsmessung auf beiden Seiten des Abtastbereichs]. Zur Kontrolle wurden nach je 80 Intensitätsmessungen zwei Standardreferenzreflexe vermessen. Ihre Intensität nahm im Verlauf der Messungen um rund 20% ab. Die Reflexintensitäten wurden entsprechend linear korrigiert. Der verwendete nadel-

förmige Kristall hatte die ungefähren Abmessungen 0,04 × 0,1 × 0,6 mm (Kristallvolumen 0,00229 mm³). Die Kristallgestalt wurde für eine Absorptions-

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten* (×10⁴) *mit Standardabweichungen und äquivalente Werte der isotropen Temperaturfaktoren* (Hamilton, 1959) (Å² × 10³)

	x	y	z	U _{äq}
Ni ²⁺ (1)	5000	5000	5000	35 (1)
Cl ⁻ (1)	2023 (3)	5207 (1)	4570 (1)	43 (1)
P(1)	7288 (3)	6373 (1)	3944 (1)	49 (1)
S(1)	7288 (3)	5121 (1)	3657 (1)	61 (1)
N(1)	6407 (9)	6513 (4)	4434 (2)	44 (4)
N(2)	7221 (9)	5983 (4)	4733 (2)	40 (4)
O(1)	5856 (9)	6981 (4)	3744 (2)	59 (4)
C(1)	4784 (16)	6707 (6)	3335 (3)	54 (7)
C(2)	2786 (18)	6211 (7)	3297 (3)	76 (8)
C(3)	1659 (15)	5976 (8)	2903 (5)	95 (9)
C(4)	2616 (24)	6235 (9)	2555 (3)	95 (9)
C(5)	4592 (25)	6730 (8)	2593 (3)	97 (9)
C(6)	5779 (14)	6975 (6)	2988 (3)	70 (7)
O(2)	9645 (8)	6967 (4)	3994 (2)	62 (4)
C(7)	10338 (15)	7875 (7)	4216 (3)	61 (7)
C(8)	9896 (20)	8610 (11)	4086 (5)	139 (12)
C(9)	10606 (26)	9499 (13)	4301 (9)	188 (18)
C(10)	11978 (31)	9650 (10)	4633 (7)	147 (16)
C(11)	12460 (24)	8927 (14)	4768 (4)	129 (11)
C(12)	11731 (21)	7992 (8)	4559 (4)	96 (9)
P(2)	7773 (3)	2599 (1)	4192 (1)	40 (1)
S(2)	10368 (3)	2214 (1)	4350 (1)	52 (1)
N(3)	7212 (9)	3476 (4)	4522 (2)	42 (4)
N(4)	5409 (9)	3913 (4)	4480 (2)	40 (4)
O(3)	5590 (7)	1863 (3)	4183 (1)	45 (3)
C(13)	5022 (12)	1055 (6)	3870 (3)	50 (6)
C(14)	3629 (14)	1089 (6)	3535 (3)	64 (6)
C(15)	3055 (16)	265 (9)	3231 (3)	92 (8)
C(16)	3733 (20)	-537 (8)	3275 (4)	113 (10)
C(17)	5092 (21)	-566 (7)	3614 (5)	118 (10)
C(18)	5735 (16)	271 (7)	3914 (3)	82 (7)
O(4)	7593 (8)	2851 (3)	3727 (2)	57 (4)
C(19)	9147 (14)	2798 (6)	3424 (2)	48 (6)
C(20)	8690 (13)	2068 (6)	3093 (3)	63 (6)
C(21)	10147 (20)	2013 (7)	2776 (3)	81 (8)
C(22)	11965 (18)	2689 (9)	2802 (3)	84 (8)
C(23)	12366 (15)	3425 (7)	3137 (3)	74 (7)
C(24)	10916 (16)	3488 (6)	3456 (3)	58 (6)
Ni ²⁺ (2)	5000	5000	0	48 (1)
Cl ⁻ (2)	8330 (3)	5573 (1)	416 (1)	59 (1)
P(3)	581 (3)	3259 (2)	832 (1)	56 (1)
S(3)	-2359 (3)	2743 (2)	655 (1)	68 (2)
N(5)	1806 (11)	3859 (5)	495 (2)	66 (5)
N(6)	3919 (11)	4351 (4)	539 (2)	51 (4)
O(5)	1066 (9)	3909 (4)	1285 (2)	67 (4)
C(25)	-453 (14)	4100 (6)	1587 (3)	59 (6)
C(26)	-475 (15)	3675 (7)	1937 (3)	77 (7)
C(27)	-1911 (20)	3887 (8)	2239 (3)	91 (8)
C(28)	-3227 (17)	4492 (9)	2193 (4)	92 (8)
C(29)	-3161 (18)	4905 (7)	1838 (4)	92 (8)
C(30)	-1741 (17)	4712 (7)	1531 (3)	71 (7)
O(6)	2154 (8)	2538 (4)	868 (2)	67 (4)
C(31)	2146 (17)	1985 (7)	1191 (3)	64 (7)
C(32)	507 (19)	1264 (10)	1214 (4)	115 (10)
C(33)	594 (25)	702 (9)	1517 (5)	132 (12)
C(34)	2291 (30)	836 (10)	1785 (4)	113 (11)
C(35)	3918 (21)	1567 (11)	1762 (3)	103 (9)
C(36)	3871 (17)	2159 (7)	1472 (3)	73 (7)

Tabelle 1 (Fort.)

	x	y	z	U _{äq}
P(4)	4364 (4)	7291 (2)	1026 (1)	69 (2)
S(4)	3205 (4)	6330 (2)	1334 (1)	83 (2)
N(7)	5121 (11)	6978 (5)	538 (2)	69 (5)
N(8)	3709 (10)	6200 (4)	256 (2)	54 (4)
O(7)	6565 (10)	7945 (5)	1208 (2)	86 (5)
C(37)	7206 (20)	8235 (8)	1634 (4)	77 (8)
C(38)	6164 (18)	8823 (9)	1891 (4)	100 (9)
C(39)	6955 (35)	9126 (10)	2310 (6)	142 (15)
C(40)	8635 (40)	8829 (18)	2458 (6)	167 (20)
C(41)	9680 (24)	8278 (15)	2200 (8)	152 (17)
C(42)	8940 (26)	7950 (9)	1789 (5)	110 (10)
O(8)	2671 (10)	7951 (5)	983 (2)	91 (5)
C(43)	2888 (26)	8659 (9)	750 (4)	94 (10)
C(44)	1390 (32)	8562 (11)	465 (7)	178 (16)
C(45)	1383 (58)	9243 (23)	185 (7)	279 (31)
C(46)	2898 (68)	10075 (22)	330 (9)	290 (37)
C(47)	4392 (34)	10143 (12)	609 (8)	165 (19)
C(48)	4362 (27)	9420 (14)	804 (5)	155 (13)

korrektur durch sieben Begrenzungsflächen beschrieben (Programm *ABSCOR*, XRAY 76, Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976). Die Transmissionsfaktoren lagen im Bereich $0,672 < A < 0,851$ [$\mu(\text{Cu } K\alpha) = 4,173 \text{ mm}^{-1}$]. 1294 Reflexe (25%) mit $I < 2\sigma(I)$ wurden als unbeobachtet eingestuft. Sie wurden bei der Verfeinerung der Struktur nur mit verwendet, wenn ihre berechnete Intensität grösser als die beobachtete war. Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden angebracht ($\sigma_I =$ statistischer Fehler der Gesamtzählrate + 0,03I).

Strukturermittlung

Das Phasenproblem konnte mit Hilfe direkter Methoden gelöst werden (Programme *MULTAN*, Germain, Main & Woolfson, 1971). Die $|E|$ Statistiken waren in Einklang mit der zentrosymmetrischen Raumgruppe. 280 Reflexe mit $|E| > 1,74$ und insgesamt sechs Reflexe im Startvorzeichensatz lieferten die Positionen von 30 Nichtwasserstoffatomen. Die restlichen Atome konnten schrittweise durch Verfeinerung der Atomparameter mit isotropen Temperaturfaktoren und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden ($R_{\text{iso}} = 0,107$). Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert ausgehend von einer trigonal ebenen Konfiguration an den α N-Atomen und tetraedrischer Konfiguration an den β N-Atomen. Nach anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome wurden dann anschließend auch die Atomlagen der Wasserstoffatome [isotroper Temperaturfaktor $U(\text{H}) = 0,05 \text{ \AA}^2$ vorgegeben] zur Verfeinerung freigegeben. Eine versuchte Extinktionskorrektur führte nicht zu einer Verbesserung des R -Wertes (der Extinktionskoeffizient konvergierte gegen null). Die Einführung einer Gewichtung [$w = A/(7,53 - 0,2765F_o + 0,0035F_o^2)$, mit $A = 2,07$ für beobachtete und $A = 0,95$

für unbeobachtete Reflexe] ergab unter Minimalisierung von $\sum_i w_i(|F_{oi}| - |F_c|)^2$ die endgültigen Werte: $R = 0,059$ ($R_w = 0,062$). (Zahl der Variablen $V = 836$; Zahl der zur Verfeinerung beitragenden Reflexe $N = 4574$; $N:V = 5,5$.) Parameteränderung/Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus: Mittelwert 0,125; Maximalwert 1,08 [y -Koordinate von

Tabelle 2 (Fort.)

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)

Komplexeinheit (I)	Komplexeinheit (II)
Koordinationssphäre:	Koordinationssphäre:
Ni ²⁺ (1)—Cl ⁻ (1) 2,393 (3)	Ni ²⁺ (2)—Cl ⁻ (2) 2,395 (3)
Ni ²⁺ (1)—N(2) 2,123 (6)	Ni ²⁺ (2)—N(6) 2,166 (6)
Ni ²⁺ (1)—N(4) 2,149 (6)	Ni ²⁺ (2)—N(8) 2,115 (7)
N(2)—Ni ²⁺ (1)—N(4) 88,6 (3)	N(6)—Ni ²⁺ (2)—N(8) 88,8 (4)
N(2)—Ni ²⁺ (1)—Cl ⁻ (1) 88,5 (3)	N(6)—Ni ²⁺ (2)—Cl ⁻ (2) 85,7 (4)
N(4)—Ni ²⁺ (1)—Cl ⁻ (1) 85,7 (3)	N(8)—Ni ²⁺ (2)—Cl ⁻ (2) 93,0 (4)
Ni ²⁺ (1)—N(2)—N(1) 118,7 (4)	Ni ²⁺ (2)—N(6)—N(5) 115,4 (5)
Ni ²⁺ (1)—N(4)—N(3) 116,4 (4)	Ni ²⁺ (2)—N(8)—N(7) 117,8 (5)
Ligand L(1):	Ligand L(3):
P(1)—S(1) 1,897 (3)	P(3)—S(3) 1,910 (3)
P(1)—N(1) 1,669 (6)	P(3)—N(5) 1,625 (7)
P(1)—O(1) 1,566 (6)	P(3)—O(5) 1,576 (6)
P(1)—O(2) 1,575 (5)	P(3)—O(6) 1,588 (7)
N(1)—N(2) 1,457 (9)	N(5)—N(6) 1,391 (9)
O(1)—C(1) 1,41 (1)	O(5)—C(25) 1,42 (1)
O(2)—C(7) 1,38 (1)	O(6)—C(31) 1,41 (1)
C(1)—C(2) 1,33 (2)	C(25)—C(26) 1,36 (2)
C(2)—C(3) 1,39 (2)	C(26)—C(27) 1,38 (2)
C(3)—C(4) 1,36 (2)	C(27)—C(28) 1,34 (2)
C(4)—C(5) 1,32 (2)	C(28)—C(29) 1,37 (2)
C(5)—C(6) 1,40 (2)	C(29)—C(30) 1,38 (2)
C(6)—C(1) 1,37 (2)	C(30)—C(25) 1,34 (2)
C(7)—C(8) 1,29 (3)	C(31)—C(32) 1,35 (2)
C(8)—C(9) 1,35 (3)	C(32)—C(33) 1,37 (2)
C(9)—C(10) 1,31 (3)	C(33)—C(34) 1,32 (3)
C(10)—C(11) 1,28 (3)	C(34)—C(35) 1,35 (3)
C(11)—C(12) 1,40 (2)	C(35)—C(36) 1,37 (2)
C(12)—C(7) 1,35 (2)	C(36)—C(31) 1,35 (2)
S(1)—P(1)—N(1) 118,3 (2)	S(3)—P(3)—N(5) 112,8 (3)
S(1)—P(1)—O(1) 118,3 (2)	S(3)—P(3)—O(5) 117,2 (2)
S(1)—P(1)—O(2) 109,5 (2)	S(3)—P(3)—O(6) 118,0 (2)
N(1)—P(1)—O(1) 97,8 (3)	N(5)—P(3)—O(5) 106,7 (3)
N(1)—P(1)—O(2) 105,1 (3)	N(5)—P(3)—O(6) 99,8 (4)
O(1)—P(1)—O(2) 106,4 (3)	O(5)—P(3)—O(6) 100,3 (3)
P(1)—N(1)—N(2) 117,0 (4)	P(3)—N(5)—N(6) 126,9 (5)
P(1)—O(1)—C(1) 124,1 (5)	P(3)—O(5)—C(25) 126,4 (5)
P(1)—O(2)—C(7) 127,2 (6)	P(3)—O(6)—C(31) 124,3(6)
O(1)—C(1)—C(2) 118,8 (8)	O(5)—C(25)—C(26) 117,5 (9)
O(1)—C(1)—C(6) 120,0 (8)	O(5)—C(25)—C(30) 120,0 (8)
C(6)—C(1)—C(2) 121,1 (8)	C(30)—C(25)—C(26) 122,4 (9)
C(1)—C(2)—C(3) 120,0 (9)	C(25)—C(26)—C(27) 118 (2)
C(2)—C(3)—C(4) 120 (1)	C(26)—C(27)—C(28) 122 (1)
C(3)—C(4)—C(5) 120 (1)	C(27)—C(28)—C(29) 119 (1)
C(4)—C(5)—C(6) 121 (1)	C(28)—C(29)—C(30) 121 (1)
C(5)—C(6)—C(1) 117,5 (9)	C(29)—C(30)—C(25) 118,5 (9)
O(2)—C(7)—C(8) 122 (1)	O(6)—C(31)—C(32) 121,5 (9)
O(2)—C(7)—C(12) 118 (1)	O(6)—C(31)—C(36) 118,7 (8)
C(7)—C(8)—C(9) 122 (2)	C(31)—C(32)—C(33) 120 (1)
C(8)—C(9)—C(10) 121 (2)	C(32)—C(33)—C(34) 121 (1)
C(9)—C(10)—C(11) 118 (2)	C(33)—C(34)—C(35) 118 (2)
C(10)—C(11)—C(12) 123 (2)	C(34)—C(35)—C(36) 123 (2)
C(11)—C(12)—C(7) 116 (1)	C(35)—C(36)—C(31) 118,1(9)
C(12)—C(7)—C(8) 120 (1)	C(36)—C(31)—C(32) 120 (1)

Komplexeinheit (I)	Komplexeinheit (II)
Ligand L(2):	Ligand L(4):
P(2)—S(2) 1,912 (3)	P(4)—S(4) 1,893 (4)
P(2)—N(3) 1,615 (6)	P(4)—N(7) 1,662 (7)
P(2)—O(3) 1,586 (5)	P(4)—O(7) 1,573 (6)
P(2)—O(4) 1,591 (6)	P(4)—O(8) 1,582 (8)
N(3)—N(4) 1,420 (9)	N(7)—N(8) 1,459 (8)
O(3)—C(13) 1,393 (9)	O(7)—C(37) 1,38 (1)
O(4)—C(19) 1,41 (2)	O(8)—C(43) 1,36 (2)
C(13)—C(14) 1,38 (2)	C(37)—C(38) 1,36 (2)
C(14)—C(15) 1,39 (2)	C(38)—C(39) 1,38 (3)
C(15)—C(16) 1,34 (2)	C(39)—C(40) 1,32 (4)
C(16)—C(17) 1,37 (2)	C(40)—C(41) 1,33 (3)
C(17)—C(18) 1,40 (2)	C(41)—C(42) 1,36 (3)
C(18)—C(13) 1,33 (2)	C(42)—C(37) 1,35 (2)
C(19)—C(20) 1,35 (1)	C(43)—C(44) 1,27 (3)
C(20)—C(21) 1,40 (2)	C(44)—C(45) 1,44 (4)
C(21)—C(22) 1,36 (2)	C(45)—C(46) 1,40 (5)
C(22)—C(23) 1,36 (2)	C(46)—C(47) 1,26 (5)
C(23)—C(24) 1,40 (2)	C(47)—C(48) 1,30 (3)
C(24)—C(19) 1,35 (1)	C(48)—C(43) 1,30 (3)
S(2)—P(2)—N(3) 113,8 (2)	S(4)—P(4)—N(7) 119,1 (3)
S(2)—P(2)—O(3) 117,2 (2)	S(4)—P(4)—O(7) 117,1 (3)
S(2)—P(2)—O(4) 116,3 (2)	S(4)—P(4)—O(8) 109,2 (3)
N(3)—P(2)—O(3) 99,1 (3)	N(7)—P(4)—O(7) 96,1 (3)
N(3)—P(2)—O(4) 107,4 (3)	N(7)—P(4)—O(8) 106,0 (4)
O(3)—P(2)—O(4) 100,3 (3)	O(7)—P(4)—O(8) 108,1 (4)
P(2)—N(3)—N(4) 125,7 (4)	P(4)—N(7)—N(8) 117,4 (5)
P(2)—O(3)—C(13) 122,6 (5)	P(4)—O(7)—C(37) 125,3 (7)
P(2)—O(4)—C(19) 125,7 (5)	P(4)—O(8)—C(43) 125,1 (9)
O(3)—C(13)—C(14) 118,0 (7)	O(7)—C(37)—C(38) 121 (1)
O(3)—C(13)—C(18) 119,6 (8)	O(7)—C(37)—C(42) 119 (1)
C(18)—C(13)—C(14) 122,3 (7)	C(42)—C(37)—C(38) 120 (2)
C(13)—C(14)—C(15) 116,8 (9)	C(37)—C(38)—C(39) 118 (2)
C(14)—C(15)—C(16) 122 (2)	C(38)—C(39)—C(40) 121 (2)
C(15)—C(16)—C(17) 121 (1)	C(39)—C(40)—C(41) 121 (2)
C(16)—C(17)—C(18) 118 (1)	C(40)—C(41)—C(42) 121 (2)
C(17)—C(18)—C(13) 121 (1)	C(41)—C(42)—C(37) 120 (2)
O(4)—C(19)—C(20) 116,3 (7)	O(8)—C(43)—C(44) 114 (2)
O(4)—C(19)—C(24) 120,5 (7)	O(8)—C(43)—C(48) 127 (2)
C(24)—C(19)—C(20) 123,0 (8)	C(48)—C(43)—C(44) 118 (2)
C(19)—C(20)—C(21) 118,2 (8)	C(43)—C(44)—C(45) 121 (2)
C(20)—C(21)—C(22) 120,3 (8)	C(44)—C(45)—C(46) 111 (3)
C(21)—C(22)—C(23) 120 (1)	C(45)—C(46)—C(47) 124 (3)
C(22)—C(23)—C(24) 120,1 (8)	C(46)—C(47)—C(48) 117 (2)
C(23)—C(24)—C(19) 118,3 (7)	C(47)—C(48)—C(43) 126 (2)

H(46)]. Es wurden die Atomformfaktoren für Ni²⁺, Cl⁻ und der übrigen neutralen Nichtwasserstoffatome nach Cromer & Mann (1968) und für die Wasserstoffatome nach Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. Bei Nickel, Chlor, Schwefel und Phosphor wurden Real- und Imaginärteil der anomalen Dispersion berücksichtigt (f' und f'' aus *International Tables for X-ray Crystallography*, 1962). Alle mit der Strukturermittlung und Verfeinerung zusammenhängenden Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY 76 (Stewart *et al.*, 1976) an den Rechenanlagen CDC Cyber 175 des Grossrechenzentrums für die Wissenschaft Berlin (WRB) und CDC Cyber 72 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der Freien Universität Berlin (ZEDAT) durchgeführt. Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome

der asymmetrischen Einheit. Relevante Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.*

Diskussion

Fig. 2 zeigt die beiden symmetrieeunabhängigen zentrosymmetrischen Komplexeinheiten in der Elementarzelle. Das Nummerierungsschema ergibt sich aus der Nummerierung der Liganden und Fig. 1. Die Liganden fungieren einzähnig über das jeweils endständige Stickstoff-Atom der Hydrazidogruppe. Die Koordination um das Nickel ist oktaedrisch unter Beteiligung der Chlorid Ionen. Die Koordinationsoktaeder sind leicht verzerrt mit Abweichungen von rechten Winkeln bis zu *ca* 4° (Tabelle 2). Die Ni–Cl-Abstände sind in beiden Komplexeinheiten innerhalb der Standardabweichungen gleich mit einem Mittelwert von 2,394 (3) Å. Sie entsprechen damit etwa dem mittleren Abstand im oktaedrisch koordinierten KNiCl₃ (Visser, Verschoor & Ijdo, 1980), sind aber deutlich kürzer als im [Ni(pyrazol)₄Cl₂] (Reimann, Mighell & Maurer, 1967). Einige weitere Vergleichsdaten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Ni–N-Abstände variieren von 2,115 (7) bis 2,166 (6) Å und liegen damit im Erwartungsbereich für oktaedrisch koordinierte Komplexe des Ni^{II} (Barefield, 1980). Einige neuere Vergleichsdaten aus der Literatur enthält Tabelle 3. Auffällig ist, dass in jeder Komplexeinheit jeweils ein etwas kürzerer und ein etwas längerer Ni–N-Abstand beobachtet werden. Die Winkel

* Tabellen der Lageparameter der Wasserstoffatome, der anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, der Bindungsabstände und -winkel unter Beteiligung der Wasserstoffatome sowie der berechneten und beobachteten Strukturparameter sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36393: 39 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

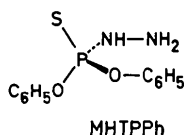


Fig. 1. Der Ligand Monohydrazidothiophosphorsäurediphenylester. Die Nummerierung der Atome folgt dem Schema: L(1): P(1)[S(1)][N(1)–N(2)][O(1)C(1)→C(6)][O(2)C(7)→C(12)]; L(2): P(2)[S(2)][N(3)–N(4)][O(3)C(13)→C(18)][O(4)C(19)→C(24)]; L(3): P(3)[S(3)][N(5)–N(6)][O(5)C(25)→C(30)][O(6)C(31)→C(36)]; L(4): P(4)[S(4)][N(7)–N(8)][O(7)C(37)→C(42)][O(8)C(43)→C(48)]. H-Atome an C gebunden tragen die gleiche Nummer wie das entsprechende C-Atom. In den Hydrazidogruppen wurde wie folgt nummeriert: N(1)–H(1); H(19)–N(2)–H(31); N(3)–H(13); H(37)–N(4)–H(43); N(5)–H(25); H(49)–N(6)–H(50); N(7)–H(7); H(51)–N(8)–H(52). Für die Nummerierung der Liganden L(1) bis L(4) vergleiche man Fig. 2.

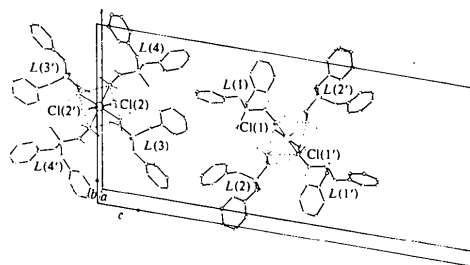


Fig. 2. Anordnung der Komplexeinheiten (I) (rechts) und (II) (links) in der Elementarzelle (siehe auch Tabelle 2). Die *bc*-Ebene liegt in der Zeichenebene.

Ni–N–N am Koordinierten Stickstoffatom liegen mit Werten zwischen 115,4 (5) und 118,7 (4)° deutlich höher, als für *sp*³-Hybridisierung erwartet wird. In jeder Komplexeinheit gehört zum kleineren Winkel der grössere Ni–N-Abstand.

Ein Vergleich der Bindungsabstände und -winkel innerhalb der vier symmetrieeunabhängigen Liganden ergibt eine grosse Ähnlichkeit der Parameter in den Paaren L(1)/L(4) bzw. L(2)/L(3), während zwischen diesen Paaren deutliche Unterschiede auftreten. Trotz der beobachteten Variation der einzelnen P–S-, P–O- und P–N-Abstände von Ligand zu Ligand ist die Summe der Bindungsabstände um das jeweilige Phosphor Atom in den vier Liganden mit einem Mittelwert von 6,705 Å innerhalb enger Grenzen gleich (maximale Abweichung vom Mittelwert 0,006 Å, mittlere Abweichung 0,003 Å). Dies entspricht früheren Beobachtungen an ähnlichen Verbindungen (Engelhardt & Jürgens, 1980). Die paarweise Ähnlichkeit der Liganden ist bei den N–N-Abständen ebenfalls deutlich. Zwei kurzen Abständen [L(2) und L(3) mit 1,420 (9) bzw. 1,391 (9) Å] stehen zwei verhältnismässig lange Abstände gegenüber [L(1) und L(4) mit 1,457 (9) bzw. 1,459 (8) Å]. Mit den kurzen N–N-Abständen geht jeweils eine nahezu gestaffelte Konformation um die N–N-Bindung einher, mit den langen Abständen dagegen eine nahezu ekliptische Konformation (Fig. 3). Für diese unterschiedlichen Konformationen scheinen Packungseffekte verantwortlich zu sein. Eine ähnliche Variationsbreite von N–N-Abständen wurde kürzlich im Komplex [Ni^{II}-

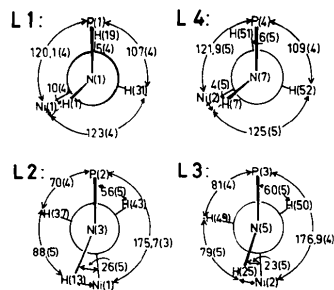


Fig. 3. Newman-Projektionen der N–N-Bindungen in den Liganden. Die Zahlenangaben sind Torsionswinkel in Grad.

{NH₂-NH-P(S)(OC₂H₅)₂}₄Br₂] gefunden (Casteran-Baumassy *et al.*, 1979). Weitere Vergleichswerte für N–N-Einfachbindungsabstände aus der neueren Literatur sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Neben Kontakten über die peripheren Phenylringe sind die Komplexeinheiten in der Elementarzelle durch schwache S...H- und Cl...H-Brücken vor allem in Richtung der *a*-Achse untereinander verknüpft. Einige

Tabelle 3. Einige Ni–Cl- und Ni–N-Abstände (Å) in Nickel(II)-Komplexen und neuere Vergleichswerte für N–N-Einfachbindungsabstände

	Ni–Cl	Ni–N	Literatur
[Ni(Ethylendiamin) ₃](NO ₃) ₂	–	2,130 (2)	(1)
[{(CH ₃) ₆ (cyclo-C ₁₀ H ₁₈ N ₄)}NiCl ₂]	2,562 (1)	{ 2,060 (3) 2,102 (3)	(2)
[{(CH ₃) ₆ (cyclo-C ₁₀ H ₁₈ N ₄)}NiF ₂]	–	{ 2,085 (4) 2,094 (1)	(3)
[Ni(Pyrazol) ₄ Cl ₂]	2,507 (1)	{ 2,080 (5) 2,101 (4)	(4)
[Ni{NH ₂ -N(CH ₃)-C(=S)-S-CH ₃] ₃]Cl ₂ ·Solvat	–	2,108 (5)	(5)
K[Ni(Cl) ₆] ²⁻	{ 2,359 (1) 2,450 (1)	–	(6)
[Ni{NH ₂ -NH-P(=S)(-OC ₆ H ₅) ₂] ₄ Cl ₂]	{ 2,393 (3) 2,395 (3)	{ 2,115 (7) 2,123 (6) 2,149 (6) 2,166 (6)	(7)
[Ni ₃ (R ₂ P ⁺ PR ₂ P ⁻ R ₂) ₂ Cl ₆] (quadratisch planar)	{ 2,151 (4) 2,167 (5)	–	(8)
[{Ni(cyclo-C ₁₅ H ₂₀ N ₄)X ₂]	–	von bis 2,013 (11) 2,164 (12)	(9) (10)
[Ni{NH ₂ -NH-P(=S)(-OC ₂ H ₅) ₂] ₄ Br ₂]	–	{ 2,093 (*) 2,111 (*) 2,118 (*) 2,126 (*)	(11)
[Ni{NH ₂ -NH-P(=S)(-OC ₆ H ₅) ₂] ₄ Cl ₂]	–	von bis N–N 1,391 (9) 1,459 (8)	(7)
(CH ₃) ₃ SiNH–NH–P(=S){N[Si(CH ₃) ₃]-NH ₂] ₂	–	{ 1,399 (2) 1,450 (8) 1,457 (10)	(12)
9-Methyl-3,7-diphenyl-1,3,4,6,7,9-hexaaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonan-5-sulfid	–	{ 1,408 (4) 1,425 (4) 1,442 (4)	(13)
1,2,3,5-Tetramethyl-4-thia-1,2-diaza-3,5-diborol	–	1,413 (11)	(14)
[Ni{NH ₂ -NH-P(=S)(-OC ₂ H ₅) ₂] ₄ Br ₂]	–	{ 1,424 (*) 1,446 (*) 1,447 (*) 1,458 (*)	(11)
[Ni{NH ₂ -N(CH ₃)-C(=S)-S-CH ₃] ₃]Cl ₂ ·3H ₂ O·0.5C ₂ H ₅ OH	–	1,425 (5)	(5)
C ₆ H ₅ O–P(=S)(NH–NH ₂) ₂	–	{ 1,426 (4) 1,429 (4)	(15)
(N ₂ H ₆) ²⁺ ·(SiF ₆) ²⁻ ; Konformation gestaffelt	–	1,428 (2)	(16)
3,6-Dimethoxy-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan-3,6-disulfid	–	{ 1,434 (6) 1,435 (7)	(17)
(N ₂ H ₆) ²⁺ ·(F ⁻) ₂ ·(TiF ₆) ²⁻ ; ekliptische <i>cis</i> -Konformation (N–H...F-Brücken)	–	1,441 (5)	(18)
6,8-Dimethyl-7-phenoxy-3-oxa-1,5,6,8-tetraaza-7-phosphabicyclo[3.3.1]nonan-7-sulfid	–	1,442 (2)	(19)
1,2,4-Trimethyl-3,5-dichloro-1,2,4-triaza-3,5-diborol (dimer)	–	1,444 (*)	(14)
Substituierte Diaza- und Tetraaza-cyclohexane und -cyclohexene bei <i>ae</i> -Konformation (Mittelwert)	–	1,451 (4)	(20)
3,5-Diamino-2,2,6,6-tetramethyl-4-phenoxy-1-oxa-3,5-diaza-4-phospha-2,6-disilacyclohexan-4-sulfid	–	{ 1,455 (5) 1,460 (5)	(21)
Substituierte Diaza- und Tetraaza-cyclohexane und -cyclohexene bei <i>ee</i> -Konformation (Mittelwert)	–	1,484 (5)	(20)

Literatur: (1) Korp, Bernal, Palmer & Robinson (1980); (2) Ito & Toriumi (1981); (3) Toriumi & Ito (1981); (4) Reimann & Santoro (1969); (5) Dessy & Fares (1980); (6) Visser *et al.* (1980); (7) diese Arbeit; (8) Cecconi, Midollini, Orlandini & Sacconi (1980); (9) Drew & Hollis (1980a); (10) Drew & Hollis (1980b); (11) Casteran-Baumassy *et al.* (1979); (12) Engelhardt & Metter (1980); (13) Grand, Robert, Majoral & Navech (1980); (14) Fussstetter, Nöth, Peters, von Schnering & Huffman (1980); (15) Englehardt (1979); (16) Frlc. Gantar, Golič & Leban (1980); (17) Engelhardt & Jürgens (1980); (18) Golič, Kaučič & Kojić-Prodić (1980); (19) Jaud, Galy Kraemer, Majoral & Navech (1980); (20) Katritzky, Baker, Camalli, Spagna & Vaciano (1980); (21) Engelhardt, Büniger & Stromburg (1981, unveröffentlicht).

* Standardabweichungen in der Originalliteratur nicht angegeben.

Tabelle 4. Wasserstoffbrückenbindungen bzw. kurze X...H-Kontaktabstände (Å)

Cl ⁻ (1)···H(1)	2,66 (5)	Cl ⁻ (2)···H(7)	2,64 (6)
Cl ⁻ (1)···H(13 ^I)	2,62 (5)	Cl ⁻ (2)···H(51 ^{II})	2,75 (6)
Cl ⁻ (1)···H(13 ^{III})	2,95 (5)	Cl ⁻ (2)···H(25 ^{IV})	2,59 (6)
Cl ⁻ (1)···H(19 ^{III})	2,61 (6)	Cl ⁻ (2)···H(49)	2,98 (6)
S(1)···H(19)	3,01 (6)	S(4)···H(51)	3,02 (6)
S(1)···H(37)	2,65 (6)	S(4)···H(49)	2,76 (6)
S(2)···H(13)	2,93 (6)	S(3)···H(25)	2,92 (6)
S(2)···H(43 ^{II})	2,92 (5)	S(3)···H(50 ^{II})	2,79 (6)
S(2)···H(31 ^V)	2,86 (5)	S(3)···H(52 ^{VI})	2,68 (6)

Symmetrieoperationen: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (ii) $1 + x, y, z$; (iii) $x - 1, y, z$; (iv) $1 - x, 1 - y, -z$; (v) $2 - x, 1 - y, 1 - z$; (vi) $-x, 1 - y, -z$.

derartige Kontakte finden sich auch intramolekular in den Liganden bzw. innerhalb der Komplexeinheiten zwischen benachbarten Liganden (Tabelle 4).

Wir danken den Herren Kollegen des Instituts für Kristallographie der Freien Universität Berlin für ihre Unterstützung bei den Messungen und für die Bereitstellung von Rechenprogrammen. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Hilfe.

Literatur

- BAREFIELD, E. K. (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 3186–3189.
- CASTERAN-BAUMASSY, J., DAGNAC, P. & GLEIZES, A. (1979). *J. Chem. Res. (S)*, S. 164–165.
- CECCONI, F., MIDOLLINI, S., ORLANDINI, A. & SACCONI, L. (1980). *Inorg. Chim. Acta*, **42**, 59–63.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DAGNAC, P. & CASTERAN-BAUMASSY, J. (1980). *J. Mol. Struct.* **62**, 157–164.
- DESSY, G. & FARES, V. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 944–946.
- DREW, M. G. B. & HOLLIS, S. (1980a). *Acta Cryst.* **B36**, 1944–1947.
- DREW, M. G. B. & HOLLIS, S. (1980b). *Acta Cryst.* **B36**, 2629–2632.
- ENGELHARDT, U. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 3116–3119.
- ENGELHARDT, U., FRIEDRICH, B. & KIRNER, I. (1981). *Z. Naturforsch. Teil B*, **36**, 791–796.
- ENGELHARDT, U. & JÜRGENS, G. D. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3059–3063.
- ENGELHARDT, U. & METTER, H. P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2086–2091.
- ENGELHARDT, U. & SCHERER, G. (1976). *Z. Naturforsch. Teil B*, **31**, 1553–1561.
- FRLEC, B., GANTAR, D., GOLIČ, L. & LEBAN, I. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1917–1922.
- FUSSSTETTER, H., NÖTH, H., PETERS, K., VON SCHNERING, H. G. & HUFFMAN, J. C. (1980). *Chem. Ber.* **113**, 3881–3890.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GOLIČ, L., KAUCIČ, V. & KOJIĆ-PRODIĆ, B. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 659–660.
- GRAND, A., ROBERT, J. B., MAJORAL, J. P. & NAVECH, J. (1980). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S.792–795.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S. 213. Birmingham: Kynoch Press.
- ITO, T. & TORIUMI, K. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 88–92.
- JAUD, J., GALY, J., KRAEMER, R., MAJORAL, J. P. & NAVECH, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 869–872.
- KATRITZKY, A. R., BAKER, V. J., CAMALLI, M., SPAGNA, R. & VACIAGO, A. (1980). *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, S. 1733–1738.
- KORP, J. D., BERNAL, I., PALMER, R. A. & ROBINSON, J. C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 560–564.
- REIMANN, C. W., MIGHELL, A. D. & MAURER, F. A. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 135–141.
- REIMANN, C. W. & SANTORO, A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 595–599.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY system—version of March 1976. 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.
- TORIUMI, K. & ITO, T. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 240–243.
- VISSER, D., VERSCHOOR, G. C. & IJDO, D. J. W. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 28–34.