

Die Struktur des mono-Tetramethylammoniumsalzes von  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]^*$ 

VON JOHANNES WEISS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 17. April 1986; angenommen am 1. August 1986)

**Abstract.** Tetramethylammonium [(dithionitrito-*S*)-amido(2-)][(dithionitrito-*S*)amido]nickelate(II),  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$ ,  $M_r = 318.15$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 8.111(2)$ ,  $b = 15.626(4)$ ,  $c = 10.644(3)$  Å,  $\beta = 109.84(2)^\circ$ ,  $V = 1269$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.66$  g cm<sup>-3</sup>,  $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.7107$  Å,  $\mu = 21.42$  cm<sup>-1</sup>, room temperature,  $F(000) = 656$ ,  $R = 0.050$  for 1845 unique reflections. Two planar  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$  anions, related by an inversion center, are linked to form a dimer by H bridges.

**Experimentelles.** Die Substanz wurde hergestellt nach Weiss (1983). Kristallgröße: ca  $0,3 \times 0,3 \times 0,5$  mm. Syntex R3-Diffraktometer, Gitterkonstanten aus den Einstellwinkeln von 25 Reflexen. Systematische Auslöschungen  $h0l$  für  $h + l = 2n + 1$ ,  $0k0$  für  $k = 2n + 1$ . Die beiden jeweils nach 100 Reflexen gemessenen Standardreflexe zeigten keine grössere Schwankung als  $3\sigma(I)$ . Insgesamt 4030 gemessene Reflexe ( $\theta$ - $2\theta$ -scan,  $3 < 2\theta < 60^\circ$ ,  $h -11 \rightarrow 10$ ,  $k 0 \rightarrow 22$ ,  $l 0 \rightarrow 15$ ). 1845 unabhängige Reflexe mit  $I > 2,5\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0,039$ . Zahl der nicht beobachteten Reflexe: 1919. Empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$  scans). Korrekturfaktor zwischen 1 und 1,6. Keine Korrektur für sekundäre

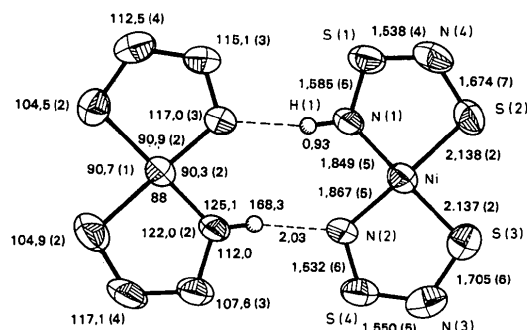
Extinktion. Strukturbestimmung mittels Patterson- und Fouriersynthesen. H-Atom am N aus einer Differenz-Fouriersynthese, Methyl-H an den C-Atomen im Abstand von 0,96 Å berechnet. 'Least-squares'-Verfeinerung auf der Basis der  $F(hkl)$  mit anisotropen Temperaturfaktoren für die nicht-Wasserstoffatome.  $\text{CH}_3$ -Gruppen als starre Gruppen, H-Atom am N nicht verfeinert. Anzahl der verfeinerten Parameter 140,  $R = 0.055$ ,  $wR = 0,050$  [ $w = 1/\sigma^2(F)$ ]. Größte Abweichung/Fehler im letzten Cyclus 0,45. Eine abschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte Extrema von 1,4 und  $-0,4$  e Å<sup>-3</sup>. Atomformfaktoren aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Alle Rechnungen auf einer Nova3 mit dem *SHELXTL*-Programm (Sheldrick, 1978). Tabelle 1 enthält die Atomparameter,† Fig. 1 zeigt die Verknüpfung zweier planarer  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$  durch H-Brücken zum zentrosymmetrischen Dimeren.

**Verwandte Literatur.** Struktur von  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$ : Weiss & Thewalt (1968); Mayer & Weiss (1978). Salze

\* Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen. XXI.

Tabelle 1. Koordinaten ( $\times 10^4$ ) der Atome ohne Methyl-Wasserstoffatome und isotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ )

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{äq}}(\text{Å}^2)$
Ni	2246 (1)	608 (1)	2842 (1)	45
S(1)	792 (2)	-758 (1)	4160 (2)	68
S(2)	-459 (2)	274 (1)	1957 (2)	83
S(3)	2057 (3)	1450 (1)	1216 (2)	67
S(4)	5354 (3)	1582 (1)	2990 (2)	72
N(1)	2394 (6)	-170 (3)	4185 (5)	52
N(2)	4597 (6)	901 (3)	3676 (5)	56
N(3)	4066 (8)	1924 (4)	1649 (6)	72
N(4)	-782 (7)	-502 (4)	2933 (6)	80
N(5)	4531 (7)	8411 (3)	1626 (5)	47
C(1)	4862 (9)	9195 (4)	936 (7)	62
C(2)	5117 (11)	8552 (5)	3089 (7)	89
C(3)	2638 (10)	8253 (5)	1179 (9)	111
C(4)	5507 (16)	7693 (5)	1356 (11)	141
H(1)	3424	6971	4857	80

 $U_{\text{äq}} = \frac{1}{3}$  der Spur der orthogonalisierten Matrix.Fig. 1. Das zentrosymmetrische Dimere  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)(\text{N}_2\text{S}_2)]_2^-$  mit Bindungsabständen in Å (rechts) und Bindungswinkeln in  $^\circ$  (links). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

mit den Anionen  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)(\text{N}_2\text{S}_2)]^-$  und  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ : Weiss (1983, 1984).

#### Literatur

*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)

MAYER, K. F. & WEISS, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1999–2000.  
SHELDRICK, G. M. (1978). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. Göttingen.  
WEISS, J. (1983). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502**, 165–170.  
WEISS, J. (1984). *Angew. Chem.* **96**, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 225.  
WEISS, J. & THEWALT, U. (1968). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363**, 159–165.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 167–168

## Oxalato-*cis*-bis(triethylphosphine)palladium(II)

BY ARNOLD L. RHEINGOLD,\* SEYMOUR YOLLIES, ROSETTE M. ROAT, WILLIAM C. FULTZ  
AND SUZANNE A. KRETCHMAR

*Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA*

(Received 13 May 1986; accepted 29 July 1986)

**Abstract.**  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}\{\text{OC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}\}$ ,  $M_r = 430.74$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 8.554(5)$ ,  $b = 15.444(9)$ ,  $c = 14.400(10)$  Å,  $\beta = 95.93(5)^\circ$ ,  $U = 1892(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.512$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 11.4$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 888$ ,  $T = 292$  K,  $R_F = 0.0253$  for 2246 observed reflections. The Pd atom coordination geometry is square planar; the oxalato group bonds as a chelating, bidentate ligand to form a five-membered metallocycle. The O–Pd–O angle is acute,  $81.1(1)^\circ$ , and the P–Pd–P angle obtuse,  $96.3(1)^\circ$ .

**Experimental.** Synthesized from *cis*-Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> by addition of Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Parshall, 1970) and recrystallized from ethyl ether/methylene chloride. Off-white,  $0.24 \times 0.26 \times 0.33$  mm, mounted on glass fiber. Nicolet R3, graphite monochromator, unit cell from least-squares fit of angular settings of 25 reflections ( $23 \leq 2\theta \leq 29^\circ$ ). 2805 reflections,  $4 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , collected for  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $0 \leq k \leq 17$ ,  $0 \leq l \leq 16$  at  $4^\circ \text{ min}^{-1}$  using  $\omega$  scans. 8% decay in the intensities of three standard reflections (linear correction applied), no correction for absorption (transmission 0.91 to 1.00). 2246 independent observed  $F_o \geq 3\sigma(F_o)$  reflections, 223 rejected,  $R_{\text{int}} = 0.019$  for 111 duplicates. Multisolution direct methods (SOLV), blocked-cascade least squares on  $F$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0006F$ , complex neutral-atom scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Non-hydrogen atoms anisotropic, hydrogen atoms fixed, C–H = 0.96 Å,  $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ , 191 parameters (a parameter was refined for a secondary-extinction correction, but its value was

insignificantly small),  $R = 0.025$ ,  $wR = 0.029$ , slope of normal probability plot = 1.071, max. final  $\Delta/\sigma = 0.053$ , max.  $\Delta(\rho) = 0.26$ , min.  $\Delta(\rho) = -0.28$  e Å<sup>-3</sup>. *SHELXTL* program package (Sheldrick, 1983).†

† Lists of anisotropic thermal parameters, hydrogen-atom parameters, and structure factors have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 43298 (17 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Table 1. Atom coordinates ( $\times 10^4$ ) and thermal coefficients ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^*$
Pd	6382.2 (3)	2226.8 (2)	4976.8 (2)	30 (1)
P(1)	7070 (1)	3256 (1)	6049 (1)	33 (1)
P(2)	4022 (1)	1925 (1)	5468 (1)	33 (1)
O(1)	8563 (3)	2330 (2)	4491 (2)	48 (1)
O(2)	9872 (3)	1868 (2)	3348 (2)	59 (1)
O(3)	6031 (3)	1393 (2)	3851 (2)	44 (1)
O(4)	7122 (3)	1083 (2)	2555 (2)	73 (1)
C(1)	8667 (4)	1904 (2)	3735 (2)	40 (1)
C(2)	7172 (4)	1413 (2)	3324 (3)	45 (1)
C(11)	8098 (4)	2843 (2)	7123 (2)	47 (1)
C(12)	9314 (5)	2153 (3)	6999 (3)	58 (2)
C(21)	8477 (4)	3964 (2)	5553 (3)	48 (1)
C(22)	7824 (5)	4386 (3)	4649 (3)	68 (2)
C(31)	5556 (4)	3977 (2)	6411 (2)	41 (1)
C(32)	6123 (5)	4715 (2)	7057 (3)	56 (2)
C(41)	4065 (4)	1606 (2)	6687 (2)	45 (1)
C(42)	5148 (5)	853 (3)	6961 (3)	65 (2)
C(51)	3216 (4)	1007 (2)	4791 (3)	48 (1)
C(52)	1768 (4)	579 (3)	5116 (3)	61 (2)
C(61)	2505 (4)	2759 (2)	5308 (2)	39 (1)
C(62)	2565 (5)	3288 (3)	4428 (3)	53 (1)

\* Equivalent isotropic  $U$  defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

\* To whom correspondence should be addressed.