

Die Molekülstrukturen zweier Komplexe mit Dimethylphosphonium-bis(methylid) als Liganden

David J. Brauer, Carl Krüger*, Paul J. Roberts und Yi-Hung Tsay

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,

D-4330 Mülheim/Ruhr, Lembkestraße 5

Eingegangen am 28. Mai 1974

Es werden die Röntgenstrukturanalysen einer isomeren Form (1) des Dinickel-tetrakis[dimethylphosphonium-bis(methylids)] ($a = 11.8445(6)$, $b = 10.7782(8)$, $c = 9.3078(6)$ Å, $\beta = 99.672(6)^\circ$, $R = 0.037$) sowie des Dimethylbis(trimethylphosphin)kobalt(III)-[dimethylphosphonium-bis(methylids)] (2) ($a = 9.0217(11)$, $b = 11.767(2)$, $c = 9.0769(9)$ Å, $\beta = 109.12(1)^\circ$, $R = 0.062$) vorgestellt und die gefundenen Bindungsverhältnisse diskutiert. In beiden Verbindungen tritt der neuartige Ligand Dimethylphosphonium-bis(methylid) auf, wobei er in der Nickelverbindung sowohl als Chelat-Ligand wie auch als verbrückender Ligand beobachtet wird.

The Molecular Structure of two Complexes with Dimethylphosphonium-bis(methylide) as Ligands

The X-ray analyses of one isomeric form (1) of the compound dinickel-tetrakis[dimethylphosphonium-bis(methylide)] and of dimethylbis(trimethylphosphine)cobalt(III)-[dimethylphosphonium-bis(methylide)] (2) were carried out and the results are discussed. Both compounds contain the new ligand dimethylphosphonium-bis(methylide). In the nickel compound the ligand bridges two nickel atoms and also acts as a chelating ligand.

Bei der Reaktion von Phosphor-Yliden mit Tetracarbonylnickel entstehen stabile, tetraedrische Komplexe von Ni^0 , in denen das Ylid über eine $Ni-C(\sigma)$ -Bindung fixiert ist¹⁾. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß das bindende Kohlenstoffatom hierbei tetraedrische Geometrie annimmt²⁾.

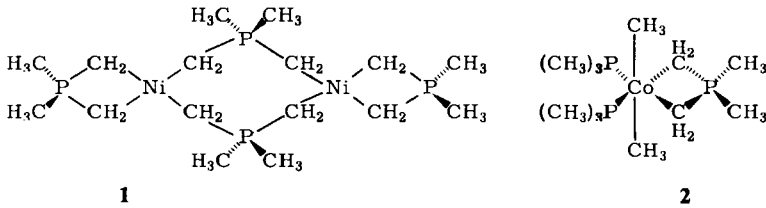
In den voranstehenden Arbeiten von Schmidbaur, Karsch et al.^{3,4)} werden neuartige Komplexe des Nickels(II) wie auch des Kobalts(III) beschrieben, in denen das Ylid Dimethylphosphonium-bis(methylid) als Ligand eingesetzt wird. Vergleichende Röntgenstrukturanalysen ausgewählter Vertreter dieser Systeme sollten sowohl als Strukturbeweis herangezogen werden wie auch Aufschluß über die exakten Molekülgeometrien liefern. Wir untersuchten ein Isomeres³⁾ des Dinickel-tetrakis[dimethylphosphonium-bis(methylids)] (1) sowie das Dimethylbis(trimethylphosphin)kobalt(III)-[dimethylphosphonium-bis(methylid)]⁴⁾ (2).

1) F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* **10**, 293 (1972).

2) B. L. Barnett und C. Krüger, *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 271 (1972).

3) H. H. Karsch und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **107**, 3684 (1974).

4) H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **107**, 3692 (1974).



Strukturbeschreibung

Die Abb. 1 und 2 geben optimale Ansichten der analysierten Verbindungen einschließlich der benutzten Numerierungen wieder.

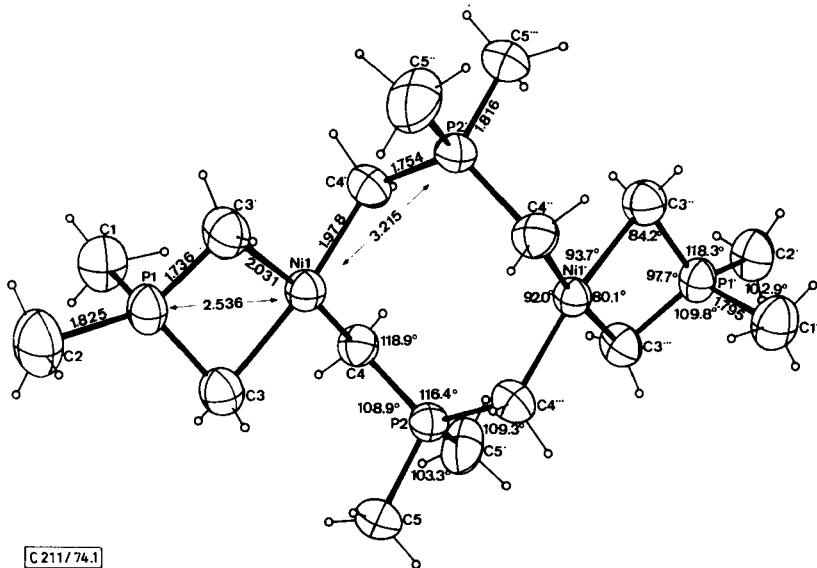


Abb. 1. Schwingungsellipsoide, Raumanordnung und Numerierungsschema der Verbindung 1

Sowohl 1 wie auch 2 zeichnen sich durch hohe kristallographische Molekülsymmetrien aus. 1 besitzt molekulare Symmetrie $2/m$ (C_{2h}), anschaulich wiedergegeben in den Abb. 3 und 4. Wie ersichtlich, ist das Ylid Trimethylphosphonium-bis(methylid) in 1 sowohl als chelatisierender wie auch als einzähniger Ligand am quadratisch planaren Nickel(II) fixiert, während es in der verwandten oktaedrischen Kobalt(III)-Verbindung 2 (Abb. 2) nur als Chelatbildner auftritt.

Die Geometrie des einzähnig auftretenden Liganden läßt sich unmittelbar mit früher beschriebenen Ylid-Komplexen des Nickels (s. o.) vergleichen, während die Chelatform eine neuartige Bindungssituation darstellt.

Die vier an Ni gebundenen C-Atome des Moleküls 1 bilden eine quadratische Ebene (s. Abb. 3), aus der das Metall geringfügig abweicht ($+0.06 \text{ \AA}$). Das P-Atom des Chelat-Liganden befindet sich 0.79 \AA über dieser Ebene, wodurch ein Torsionswinkel (43.9°) zwischen der Ebene durch das Metall und der Ebene durch C-P-C

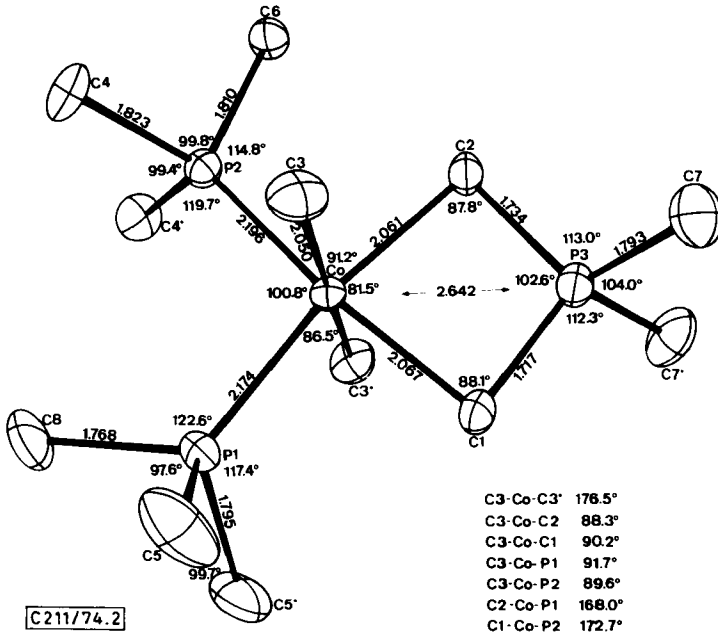
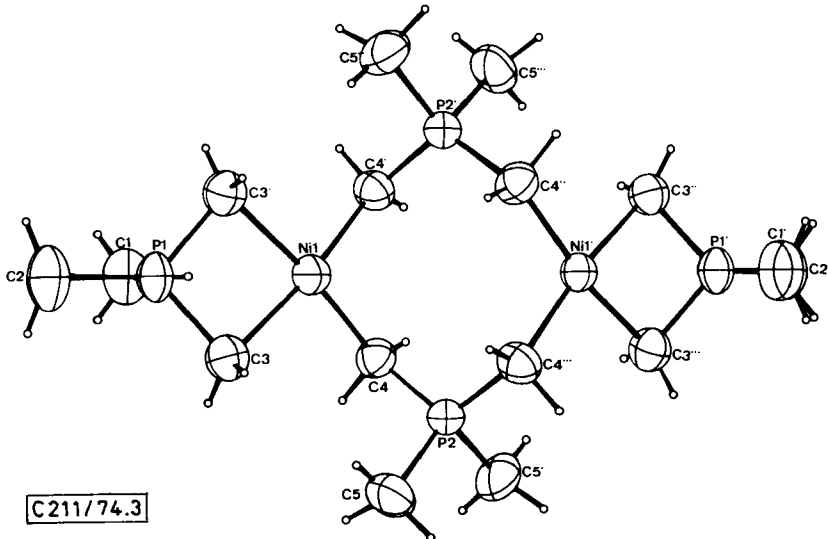
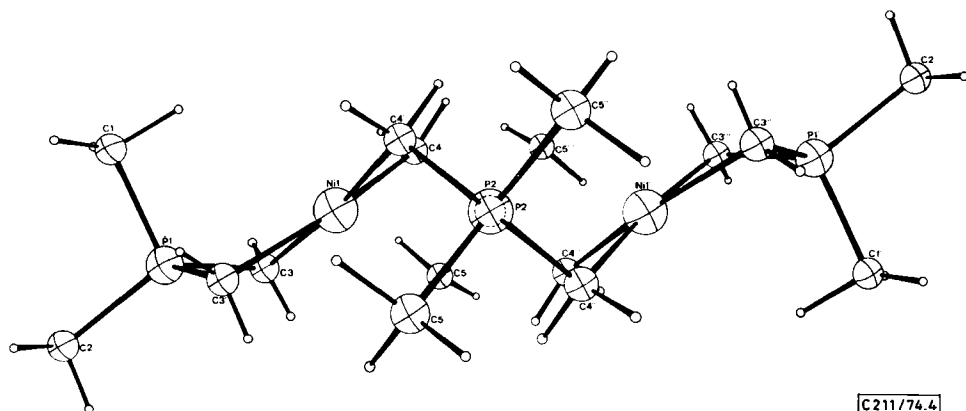
Abb. 2.¹ Schwingungsellipsoide, Raumanordnung und Numerierungsschema der Verbindung 2

Abb. 3. Verbindung 1 entlang der Spiegelebene

des Liganden gebildet wird. Während das verbrückende P-Atom P2 angenähert tetraedrische Geometrie annimmt, werden im Chelatteil tetraedrische Verzerrungen am P-Atom P1 beobachtet. Am Atom P2 stehen die an Nickel gebundenen Kohlenstoff-

Abb. 4. Verbindung **1** entlang der zweizähligen Achse

atome C4 und C4* durch eine zweizählige Achse in Beziehung zueinander, während am Atom P1 eine Spiegelebene durch P1–Ni die Lage von C3 und C3* bestimmt. Auf dieser Spiegelebene befinden sich außerdem die Methylgruppen C1 und C2. In beiden C–P–C-Gruppierungen ähneln sich die Me–P–Me-Winkel (102.9° bzw. 103.3°); die relative Anordnung der Methylgruppen zur C–P–C-Ebene ist im verbrückenden Teil symmetrisch, im Chelatteil jedoch verzerrt. In letzterem Fall ändert sich die Richtung des Vektors P1–C1 um 5° unter Annäherung von C1 an das Nickel. Atom C2 entfernt sich als Folge unter Beibehaltung eines typischen C1(sp³)–P–C2(εp³)-Winkels (102.9°) entsprechend vom Nickel. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß im verbrückenden Liganden eine direkte Wechselwirkung zwischen Ni und P2 (Ni–P2 = 3.214 Å) ausgeschlossen werden kann, während im Chelatteil eine schwache Beziehung zwischen Nickel und Phosphor angenommen werden muß (Ni–P1 = 2.536 Å). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß sich Winkel wie auch Bindungsabstände des Metall-Vierringsystems (s. Abb. 1,2) von denen entsprechender Metallacyclobutane⁵⁾ unterscheiden. In einer isostrukturellen Bis(phosphino)methan-nickel-Verbindung beträgt der nicht bindende Ni–C-Abstand 2.963 Å⁶⁾.

Verbindung **2** zeichnet sich durch strenge Symmetrie *m* (C_s) aus, wobei die Spiegelebene durch einen Großteil der Atome des Moleküls (Co, P, C1, C2) verläuft. Die beiden apikalen Oktaederpositionen des Kobalts werden von Methylgruppen besetzt, zwei Trimethylphosphin-Gruppen sind *cisoid* gegenüber dem chelatisierenden Liganden angeordnet. Letzterer weist, unterschiedlich zu **1**, keinerlei interne Verzerrung auf. Gleichwohl muß auch hier eine Wechselwirkung zwischen Kobalt (Co–P = 2.642 Å) und dem tetraedrischen Phosphor (C7–P3–C7 = 104.0°) angenommen werden.

Intramolekulare Abstände und Winkel der Verbindungen **1** und **2** sind in den Tabellen 1–4 wiedergegeben. Die Abb. 5 und 6 sind stereoskopische Wiedergaben der thermischen Schwingungsellipsoide der Moleküle **1** und **2**.

⁵⁾ D. J. Yarrow, J. A. Ibers, M. Lenarda und M. Graziani, *J. Organomet. Chem.* **70**, 133 (1974).

⁶⁾ C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1941 (1972).

Tab. 1. Intramolekulare Abstände der Verbindung **1**

Ni1—C3	2.031(3) Å	P1—C3	1.736(3) Å
Ni1—C4	1.978(3)	P2—C4	1.754(3)
P1—C1	1.795(4)	P2—C5	1.816(4)
P1—C2	1.825(4)		

Tab. 2. Intramolekulare Winkel der Verbindung **1**

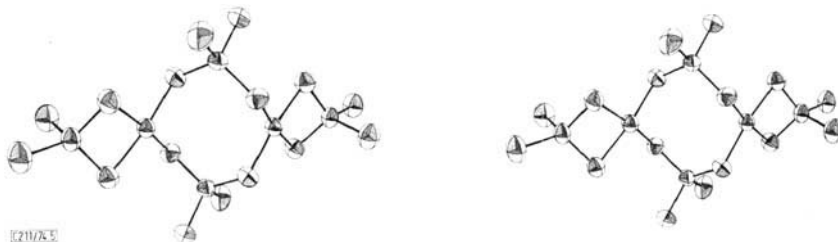
C3—Ni1—C3*	80.1(1)°	C3*—P1—C1	109.8(1)°
C4—Ni1—C4*	92.0(1)	C1—P1—C2	102.9(2)
C4—Ni1—C3	93.7(1)	C4—P2—C5	108.9(1)
Ni1—C3—P1	84.2(1)	C4—P2—C4***	116.4(1)
Ni1—C4—P2	118.9(1)	C5—P2—C5*	103.3(2)
C3—P1—C3*	97.7(1)	C5—P2—C4***	109.3(1)
C3—P1—C2	118.3(1)		

Tab. 3. Intramolekulare Abstände der Verbindung **2**

Co—P1	2.174(2) Å	P1—C8	1.768(11) Å
Co—P2	2.196(2)	P2—C4	1.823(7)
Co—P3	2.642(2)	P2—C6	1.810(9)
Co—C1	2.067(8)	P3—C1	1.717(8)
Co—C2	2.061(9)	P3—C2	1.734(9)
Co—C3	2.050(6)	P3—C7	1.793(8)
P1—C5	1.795(9)		

Tab. 4. Intramolekulare Winkel der Verbindung **2**

C3—Co—C3*	176.5(3)°	C1—P3—C2	102.6(4)°
P1—Co—P2	100.8(1)	C1—P3—C7	112.3(2)
P1—Co—C1	86.5(2)	C2—P3—C7	113.0(2)
P1—Co—C2	168.0(2)	C8—P1—C5	97.6(3)
P1—Co—C3	91.7(2)	C5—P1—C5*	99.7(4)
P2—Co—C1	172.7(2)	C6—P2—C4	99.8(2)
P2—Co—C2	91.2(2)	C4—P2—C4*	99.4(3)
P2—Co—C3	89.6(2)	C7—P3—C7*	104.0(4)
C3—Co—C1	90.2(2)	C5—P1—Co	117.4(2)
C3—Co—C2	88.3(2)	C8—P1—Co	122.6(4)
C1—Co—C2	81.5(3)	C6—P2—Co	114.8(3)
Co—C2—P3	87.8(4)	C4—P2—Co	119.7(2)
Co—C1—P3	88.1(3)		

Abb. 5. Stereoskopische Darstellung der Schwingungsellipsoide der Verbindung **1**

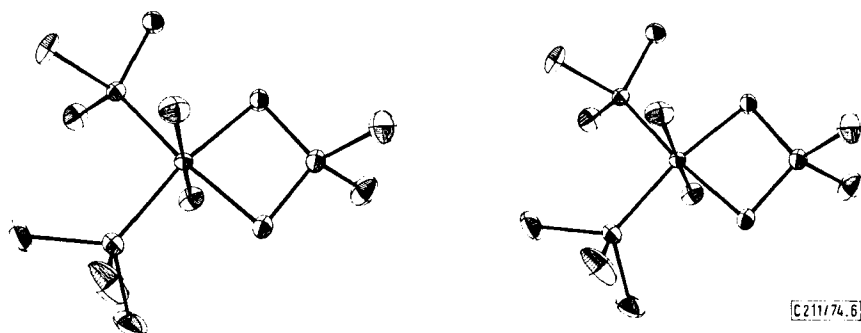
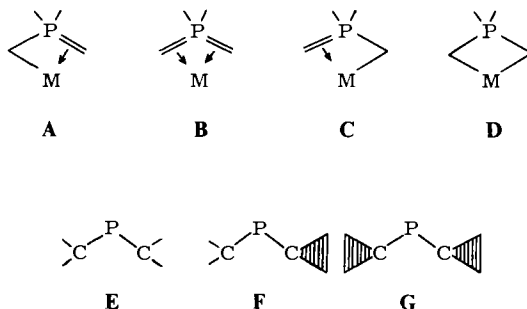


Abb. 6. Stereoskopische Darstellung der Schwingungsellipsoide der Verbindung 2

Diskussion

Wichtigster Punkt in den beiden beschriebenen Strukturen sind die neuartigen Bindungsverhältnisse des Dimethylphosphonium-bis(methylid)-Teiles der Moleküle. In beiden untersuchten Verbindungen ist der chelatisierende Ligand über äquivalente Metall-Kohlenstoff-Bindungen symmetrisch am Übergangsmetall fixiert, wobei die Bindungsabstände auf eine σ -Metall-C(sp^{2-3})-Bindung deuten. Zugehörige P-C-Abstände zeigen dementsprechend deutlich geringen Doppelbindungscharakter. Zwischen beiden Bindungsformen des Liganden in **1** fallen unterschiedliche Ni-P-Abstände ins Auge. Während man im Falle des verbrückenden Liganden in **1** keinerlei Wechselwirkung vermuten darf, ist dies im Chelatteil nicht der Fall. Für diese Wechselwirkung, die sich auch im P-Resonanzspektrum bemerkbar macht³⁾, kommen, ausgehend von den möglichen Resonanzstrukturen **A–D**, Rückbindungsvorgänge vom



Metall zum Phosphor bzw. umgekehrt in Betracht. In Struktur **B** sollten in dieser Anordnung die Wasserstoffatome der endständigen Methylengruppen entweder in der C-P-C-Ebene (**E**) oder jeweils in der Ebene und senkrecht (**F**) dazu angeordnet sein.

Beobachtet wird jedoch (s. Abb. 1) eine Anordnung, in der beide Methylengruppen nahezu senkrecht zur C-P-C-Ebene stehen (**G**). Diese Anordnung läßt den Schluß zu, daß die Resonanzformen **A** und **C** im System dominieren. Die Geometrie des Liganden entspricht damit der bekannten Anordnung von π -Allylgruppen, wobei der Heterocharakter der C-P-Bindung eine relativ geringere Wechselwirkung des mittelständigen Atoms zum Metall bewirkt.

Die benötigten drei Hetero- π -allyl-Molekül-Orbitale lassen sich durch Überlappung der p_{xy} -Orbitale des Kohlenstoffs mit dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Phosphors gewinnen. Diese Kombinationen sind die einzigen symmetrieerlaubten Lösungen unter Teilnahme des Phosphors im offensichtlich delokalisierten System. Abb. 7 gibt die gefundene Geometrie sowie die Anordnung der benutzten Orbitale mit ihrem Koordinatensystem wieder. Zum Vergleich ist die übliche Formulierung einer C_3 - π -Allylgruppe gegenübergestellt.

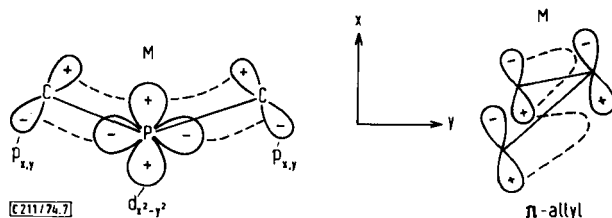


Abb. 7. Überlappungsverhältnisse im Hetero- π -allyl-System und Normal- π -allyl-System

Mit dieser Formulierung läßt sich auch die planare Anordnung des C–P–C-Systems zum Übergangsmetall erklären. Eine vernünftige Überlappung der d-Orbitale des Übergangsmetalls mit dem Hetero- π -allyl-System ist nur bei ungefähr planarer Anordnung des Systems zur quadratisch planaren Ebene der Metalle möglich, während normale π -Allylsysteme senkrecht dazu angeordnet sein müssen. Geringe Abweichungen von dieser geforderten Anordnungsform, z. B. im Komplex **1** beobachtet, sind nachgerade typisch für π -Allylkomplexe⁷⁾.

Diese geringen Abweichungen sind auf unterschiedliche Charakteristika der die Bindung und Rückbindung bewirkenden Metall-Orbitale zurückzuführen. Dieses ist reflektiert in unterschiedlichen M–C- und M–P-Abständen der Ni- bzw. Co-Verbindung. In beiden Verbindungen treten keine erwähnenswerten intermolekularen Kontakte auf.

Experimenteller Teil

Für alle nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden unter Argon in Glaskapillaren abgefüllte Einkristalle der Verbindungen **1** und **2**⁸⁾ verwendet. Einleitende Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen lieferten Raumgruppen und ungefähre Zelldaten. Genaue Zellabmessungen ermittelten wir durch Rechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus 55 bzw. 61 2θ -Werten (Diffraktometerdaten). Die Kristalldaten beider Verbindungen sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Beide Strukturen konnten nach der Schweratommethode gelöst werden, wobei die Positionen der Übergangsmetalle wie auch des Phosphors den entsprechenden Patterson-Synthesen entnommen wurden. Die Verfeinerung der Atomparameter erfolgte wie üblich nach dem Verfah-

⁷⁾ B. L. Barnett und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

⁸⁾ Für die Überlassung der untersuchten Kristalle sind wir Herrn Prof. H. Schmidbaur (München) sowie Herrn Dr. H. H. Karsch (Würzburg) außerordentlich zu Dank verpflichtet. Herr Dr. P. W. Jolly aus diesem Institut übernahm freundlicherweise die in einem Fall sich als nötig erwiesene Züchtung von Einkristallen brauchbarer Größe. Auch ihm sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Tab. 5. Kristallographische Daten

Dinickel-tetrakis[dimethylphosphonium-bis(methylid)] 1	Dimethylbis(trimethylphosphin)kobalt-(III)-[dimethylphosphonium-bis(methylid)] 2
$C_{16}H_{40}Ni_2P_4$ Mol.-Masse = 473.8 Gelbe unregelmäßige Rhomben aus Toluol $a = 11.8445(6) \text{ \AA}$ $b = 10.7782(8) \text{ \AA}$ $c = 9.3078(6) \text{ \AA}$ $\beta = 99.672(6)^\circ$ $V = 1171.4 \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ $D_x = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$ $\mu(\text{CuK}\alpha) 43.68 \text{ cm}^{-1}$ Systematische Auslöschungen: hkl für $h + k = 2n + 1$ Raumgruppe: $C2/m$ Siemens-Diffraktometer AED-PDP-8s $\lambda(\text{CuK}\alpha) 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-gefiltert 2603 Reflexe hkl , $\bar{h}kl$, $h\bar{k}l$ und $\bar{h}\bar{k}l$ gemessen 103 Reflexe als unbeobachtet klassifiziert ($I/\sigma(I) \leq 1.0$) Nach Mittelwertbildung 1043 unabhängige beobachtete Reflexe	$C_{12}H_{34}CoP_3$ Mol.-Masse = 330.3 Gelbe Nadeln aus Pentan $a = 9.0217(11) \text{ \AA}$ $b = 11.767(2) \text{ \AA}$ $c = 9.0769(9) \text{ \AA}$ $\beta = 109.12(1)^\circ$ $V = 910.4 \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ $D_x = 1.21 \text{ g cm}^{-3}$ $\mu(\text{MoK}\alpha) 12.32 \text{ cm}^{-1}$ Systematische Auslöschungen: $0k0$ für $k = 2n + 1$ Raumgruppe: $P2_1/m$ Nonius-Diffraktometer CAD-4-PDP-8m $\lambda(\text{MoK}\alpha) 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator 2273 Reflexe hkl , $\bar{h}kl$ gemessen 932 Reflexe als unbeobachtet klassifiziert ($I/\sigma(I) \leq 2.0$) Nach Mittelwertbildung ($hk0$, $\bar{h}k0$) 1290 beobachtete Reflexe

ren der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix), wobei nach Einführung anisotroper Schwingungsparameter und Differenz-Fourier-Synthesen entnommener Wasserstofflagen folgende endgültige R -Werte erreicht wurden:

$$\begin{array}{ll} \mathbf{1} & R = 0.037 \\ & R_w = 0.044 \\ \mathbf{2} & R = 0.062 \\ & R_w = 0.056 \end{array}$$

Tab. 6. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen von **1** ($\cdot 10000$)

Atom	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z
Ni	1202.	0.	0.	0.	2072.	1.
P1	2004.	1.	0.	0.	4775.	1.
P2	0.	0.	2177.	1.	0.	0.
C1	3496.	3.	0.	0.	4628.	6.
C2	2047.	4.	0.	0.	6734.	5.
C3	1306.	2.	1207.	2.	3759.	3.
C4	1248.	2.	1313.	2.	606.	3.
C5	-258.	3.	3216.	3.	1455.	4.
H1A	3887.	28.	650.	28.	5005.	40.
H1B	3399.	57.	0.	0.	3637.	95.
H2A	1234.	38.	0.	0.	6965.	54.
H2B	2310.	36.	722.	31.	7113.	55.
H3A	615.	23.	1394.	23.	3937.	40.
H3B	1720.	26.	1923.	33.	3950.	44.
H4A	1846.	23.	1979.	26.	1109.	37.
H4B	1482.	27.	1008.	33.	-245.	48.
H5A	384.	32.	3632.	39.	1780.	59.
H5B	-919.	25.	3757.	27.	1094.	43.
H5C	-425.	31.	2658.	38.	2207.	52.

Tabl. 6 (Fortsetzung)
 Thermische Parameter ($\cdot 1000$)

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Ni	42.	44.	35.	0.	7.	0.
P1	43.	62.	32.	0.	7.	0.
P2	55.	32.	46.	0.	-0.	0.
C1	50.	98.	56.	0.	14.	0.
C2	67.	103.	35.	0.	4.	0.
C3	61.	53.	41.	2.	10.	-2.
C4	56.	49.	45.	3.	12.	5.
C5	81.	53.	85.	14.	-14.	-27.
H1A	80.	0.	0.	0.	0.	0.
H1B	140.	0.	0.	0.	0.	0.
H2A	71.	0.	0.	0.	0.	0.
H2B	116.	0.	0.	0.	0.	0.
H3A	57.	0.	0.	0.	0.	0.
H3B	73.	0.	0.	0.	0.	0.
H4A	60.	0.	0.	0.	0.	0.
H4B	89.	0.	0.	0.	0.	0.
H5A	101.	0.	0.	0.	0.	0.
H5B	75.	0.	0.	0.	0.	0.
H5C	107.	0.	0.	0.	0.	0.

 Tab. 7. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen von **2** ($\cdot 10000$)

Atom	x	σx	y	σy	z	σz
Co	3614.	1.	2500.	0.	1548.	1.
P1	3662.	3.	2500.	0.	3958.	2.
P2	6134.	2.	2500.	0.	1871.	2.
P3	1105.	3.	2500.	0.	-977.	2.
C1	1197.	9.	2500.	0.	942.	9.
C2	3067.	9.	2500.	0.	-841.	10.
C3	3616.	7.	4241.	6.	1481.	7.
C4	7353.	7.	3681.	6.	2882.	8.
C5	2732.	11.	3666.	7.	4582.	9.
C6	6608.	10.	2500.	0.	83.	10.
C7	51.	8.	3700.	7.	-2025.	8.
C8	5431.	14.	2500.	0.	5550.	11.
H1	741.	0.	3159.	0.	1273.	0.
H2	3453.	0.	1841.	0.	-1236.	0.
H3A	2270.	0.	4480.	0.	1380.	0.
H3B	4350.	0.	4550.	0.	2550.	0.
H3C	4140.	0.	4660.	0.	890.	0.
H4A	6993.	0.	4389.	0.	2333.	0.
H4B	7323.	0.	3765.	0.	3914.	0.
H4C	8424.	0.	3581.	0.	2933.	0.
H5A	3119.	0.	4385.	0.	4406.	0.
H5B	1575.	0.	3687.	0.	3929.	0.
H5C	2742.	0.	3606.	0.	5616.	0.
H6A	6244.	0.	1841.	0.	-524.	0.
H6B	7773.	0.	2500.	0.	333.	0.
H7A	-999.	0.	3728.	0.	-2005.	0.
H7B	557.	0.	4411.	0.	-1543.	0.
H7C	34.	0.	3712.	0.	-3076.	0.
H8A	6127.	0.	1841.	0.	5577.	0.
H8B	5319.	0.	2500.	0.	6584.	0.

Tab. 7 (Fortsetzung)
 Thermische Parameter ($\cdot 1000$)

Atom	U1,1	U2,2	U3,3	U1,2	U1,3	U2,3
Co	35.	35.	35.	0.	14.	0.
P1	53.	53.	37.	0.	17.	0.
P2	38.	43.	43.	0.	13.	0.
P3	38.	77.	43.	0.	9.	0.
C1	37.	72.	49.	0.	15.	0.
C2	44.	95.	55.	0.	29.	0.
C3	62.	66.	70.	-2.	28.	16.
C4	57.	73.	92.	-15.	14.	-19.
C5	90.	107.	77.	44.	75.	2.
C6	41.	105.	68.	0.	20.	0.
C7	68.	112.	86.	17.	19.	28.
C8	108.	269.	33.	0.	28.	0.
H1	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H2	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H3A	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H3B	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H3C	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H4A	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H4B	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H4C	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H5A	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H5B	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H5C	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H6A	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H6B	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H7A	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H7B	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H7C	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H8A	70.	0.	0.	0.	0.	0.
H8B	70.	0.	0.	0.	0.	0.

An Atomformfaktoren verwendeten wir die von *Cromer* und *Waber*⁹⁾ berechneten für die Schweratome sowie die von *Stewart et al.*¹⁰⁾ für Wasserstoff. In beiden Fällen korrigierten wir die Rechnungen für anomale Dispersionseffekte der Elemente P und Ni (Co) mit von *Cromer* und *Liberman*¹¹⁾ angegebenen Werten¹²⁾. Die Atomlage- und Schwingungsparameter zusammen mit den berechneten Standardabweichungen sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefaßt. Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturparameter sind auf Wunsch von den Autoren (C. K.) erhältlich.

9) *D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).

10) *R. F. Stewart*, *E. R. Davidson* und *W. T. Simpson*, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).

11) *D. T. Cromer* und *D. Liberman*, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).

12) Sämtliche Rechnungen und Zeichnungen wurden mit lokalen Versionen allgemein zugänglicher Programme¹³⁾ auf einem Rechner PDP-10 ausgeführt.

13) *C. Krüger*, *Angew. Chem.* **84**, 412 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 387 (1972).