

**ELEKTRONENDICHTE-VERTEILUNGEN IN METALLOORGANISCHEN  
VERBINDUNGEN.  
WECHSELNDE STRUKTUR- UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE IN  
DIMEREN METALLOORGANISCHEN NICKEL-HYDRIDEN MIT  
IONENPAAR-BEZIEHUNGEN ZU DEN HAUPTGRUPPEN-METALLEN  
NATRIUM UND LITHIUM\***

RICHARD GODDARD, CARL KRÜGER\*, KLAUS RICHARD PÖRSCHKE  
und GÜNTHER WILKE

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*  
(Eingegangen den 20. Dezember 1985)

**Summary**

The compounds  $[(C_2H_4)_2Ni]_2H[Na(TMEDA)_2]$  (I) and  $[(C_2H_4)_2Ni]_2H[Li(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2]$  (II) have been investigated by high resolution X-ray techniques. Compound I is found to exist as distinct ions which are well-separated in the unit cell, while II shows an ion pair contact between the lithium ion part and one nickel atom, one ethene group, and the hydride in the anion. This latter interaction has little effect on the geometry of the anion, which is similar in both compounds. Each nickel atom is surrounded by a trigonal-planar coordination geometry comprising two ethene groups and the bridging hydride. The Ni–H–Ni bridge is non-linear and the angle at the hydrogen atom is 131 and 111°, respectively. The unusual geometry adopted by the anion is explained in terms of an interaction between the two nickel atoms involving the empty *p*-orbital on one metal with the filled *d*-orbitals on the other. The bonding situation obtained from semi-empirical molecular orbital calculations is in accord with the observed electron density distributions.

**Zusammenfassung**

Wir untersuchten die Verbindungen  $[(C_2H_4)_2Ni]_2H[Na(TMEDA)_2]$  (I) sowie  $[(C_2H_4)_2Ni]_2H[Li(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2]$  (II) mit hochauflösenden Einkristall-Strukturanalyse-Techniken. Verbindung I liegt in der Einheitszelle in klar getrennten Ionen vor, während II unmittelbare Ionenpaar-Kontakte

\* Herrn Professor Erwin Weiss zum 60. Geburtstag am 9. Juli 1986 gewidmet.

zwischen Lithium auf der einen Seite und einem Nickel-Atom, einem daran gebundenen Ethen sowie der Hydridbrücke auf der anderen Seite aufweist. Die Nickel-Atome in beiden Verbindungen sind trigonal-planar koordiniert, wobei jeweils zwei Ethen-Moleküle sowie ein verbrückendes Wasserstoffatom die drei Koordinationsstellen besetzen. Die Ni-H-Ni-Brücke ist nicht linear; der Winkel am Wasserstoff-Atom der Brücke beträgt 131 bzw. 111°. Die ungewöhnliche Geometrie des anionischen Teiles der Moleküle kann als eine Folge der Wechselwirkungen zwischen zwei Nickel-Atomen gesehen werden, wobei jeweils ein leeres *p*-Orbital an einem Metall mit besetzten *d*-Orbitalen des zweiten Nickels in Wechselwirkung tritt. Die Bindungsbeziehungen in diesem System lassen sich aus semiempirischen MO-Rechnungen ableiten; die Rechnungen stehen im Einklang mit den beobachteten Elektronen-Deformationsdichten.

## Einleitung

Kürzlich berichteten wir über Synthese und Molekülstrukturen neuartiger Ionenpaar-Verbindungen, die sich aus der Umsetzung von Tris(ethen)nickel [1] mit Alkalimetall-trialkyl(hydrido)aluminaten erhalten lassen [2]. Kristallstrukturanalysen erwiesen, dass als gemeinsames Strukturelement in diesen Verbindungen ein  $\mu$ -Hy-

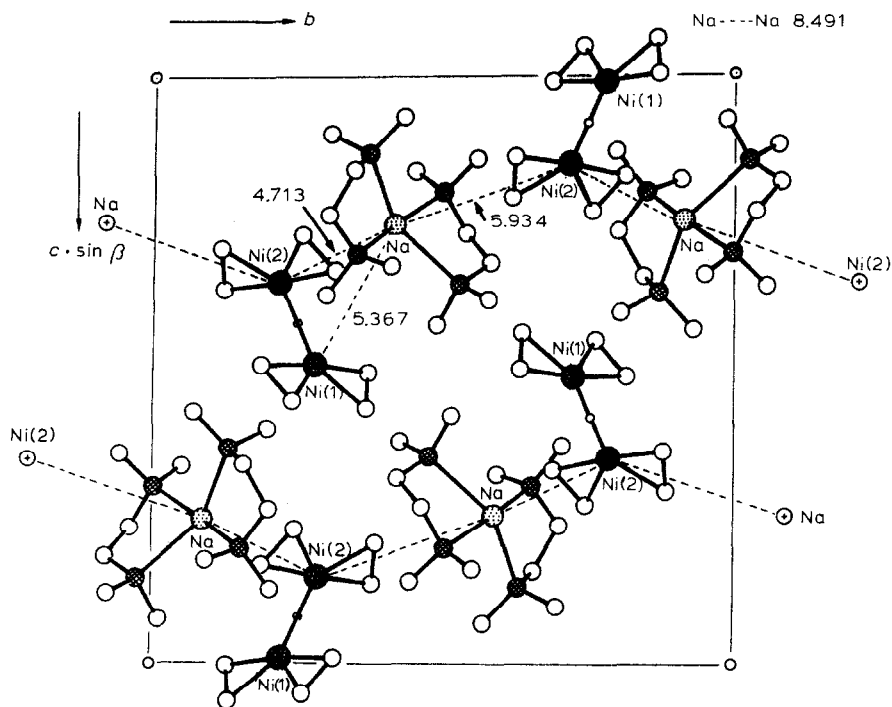


Fig. 1. Anordnung der Ionen  $[(C_2H_4)_2Ni_2H][Na(TMEDA)_2]$  (I) im Kristallgitter (TMEDA = Tetramethylethylen-diamin).

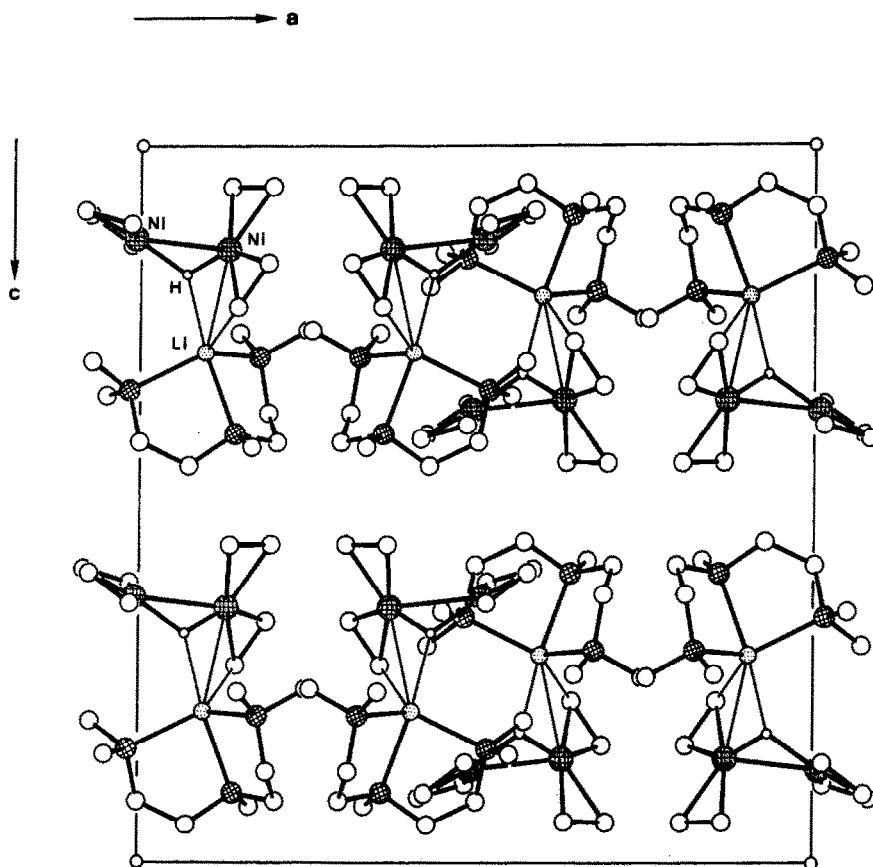


Fig. 2. Anordnung der Ionenpaare  $[(C_2H_4)_2Ni]_2H][Li(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2]$  (II) im Kristallgitter.

drido-tetrakis(ethen)dinickel-Anion vorliegt. Der jeweilige Aufbau der Kristallgitter ist jedoch abhängig vom koordinierten Gegenion. Liegt als Kation ein koordinativ vollständig abgesättigtes Alkalimetall vor, so ist eine vollständige Trennung der Ionenpaare im Gitter zu beobachten. Partielle Absättigung des Alkalimetals führt hingegen zu einer unmittelbaren Kontakt-Wechselwirkung der Ionenpaare. Die unterschiedlichen Anordnungsformen sind aus den in den Figuren 1 und 2 wiedergegebenen Packungsdiagrammen ersichtlich.

Es erschien uns von grundsätzlichem Interesse, die hier offensichtlich vorliegenden unterschiedlichen Bindungsverhältnisse mit Hilfe von hochauflösenden Röntgen-Methoden (X-X) zu untersuchen, zumal bindende Wechselwirkungen zwischen Hauptgruppenmetallen und Nebengruppenelementen oder hieran komplexierten organischen Liganden eine tragende Rolle in katalytischen Reaktionen zugeschrieben wird. Zu einer vergleichenden Untersuchung wählten wir die Verbindungen  $[(C_2H_4)_2Ni]_2H][Na(TMEDA)_2]$  (I) und  $[(C_2H_4)_2Ni]_2H][Li(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2]$  (II) aus.

(Fortsetzung s.S. 91)

TABELLE 1

KRISTALLDATEN UND ANGABEN ZUR INTENSITÄTSMESSUNG FÜR VERBINDUNG I UND II<sup>a</sup>

	I	II
Formel	C <sub>20</sub> H <sub>49</sub> N <sub>4</sub> NaNi <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>40</sub> LiN <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
<i>M</i>	486.1	410.9
Kristallgrösse (mm)	0.30 × 0.38 × 0.80	0.54 × 0.26 × 0.46
<i>a</i> (Å)	9.021(2)	17.400(5)
<i>b</i> (Å)	16.949(6)	13.688(2)
<i>c</i> (Å)	17.559(2)	18.434(2)
α (°)	90.0	90.0
β (°)	103.43(2)	90.0
γ (°)	90.0	90.0
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2611.3	4390.5
<i>d</i> <sub>ber</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.236	1.243
μ(Mo) (cm <sup>-1</sup> )	14.77	17.26
<i>Z</i>	4	8
<i>T</i> (K)	100	100
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)	<i>Pbca</i> (61)
Nonius CAD 4 Diffraktometer		
gemessene Refl.	15050	48375
	± <i>hkl</i> 1 < θ < 35 <sup>00</sup> } ψ = 0°	± <i>hkl</i> 1 < θ < 37.5° ψ = 0°
	± <i>hkl</i> 1 < θ < 21° } ψ = 0°	± <i>hkl</i> 1 < θ < 34° ψ = 35°
		± <i>hkl</i> 1 < θ < 21.5° ψ = 5°
		± <i>hkl</i> 1 < θ < 12° ψ = 0–360° alle 30°
analytische Absorptionskorrektur		
Transmission:	max: 0.671	0.666
	min: 0.581	0.392
isotrope Extinktionskorrektur		
<i>R</i> <sub>av</sub>	0.013	0.029
unabhängige Refl.	7429	11418
beobachtete Refl. ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ))	6272	4873
verf. Parameter	441	369
<i>R</i>	0.041	0.029
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.044	0.026
H.O. Verf. sin θ/λ <sub>min</sub>	0.650	0.650

verwendete Programme s.u.

Definitionen der im Text und der Tabelle gegebenen Parameter:

 $I = (\text{INT} - 2(\text{BGL} + \text{BGR}))/\text{LP}$  (INT: Peak-Intensität; BG: Untergrund)

(LP: Lorentz- und Polarisations-Korrektur)

 $\sigma(I) = (\text{INT} + 4(\text{BGL} + \text{BRG}))^{1/2}/\text{Lp}$  $\sigma(F) = (\sigma(I)^2 + (Ik)^2)^{1/2}/2F, k = 0.02$ 

Datenmittelung

 $\langle I \rangle = \Sigma I/n$  $\sigma\langle I \rangle = (\Sigma \sigma^2(I)/n^2)^{1/2}$ , oder $= (\Sigma (\langle I \rangle - I)^2/n(n-1))^{1/2}$  $R_{av} = (\Sigma |\langle I \rangle - I|)/\Sigma |I|$ 

Strukturverfeinerung

 $R = (\Sigma \|F_0\| - |F_c|)/\Sigma |F_0|$  $R_w = (\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_0|^2)^{1/2}$  $w = 1/\sigma^2(F_0)$ <sup>a</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51807, des Autors und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) UND THERMISCHE PARAMETER ( $\times 10^3$ ) VON I

Atom	x	y	z
Ni(1)	8789(1)	2774(1)	4892(1)
Ni(2)	8373(1)	2163(1)	3503(1)
Na	4733(1)	4131(1)	2532(1)
N(1)	5638(2)	5258(1)	3536(1)
N(2)	6501(2)	4977(1)	1970(1)
N(3)	2792(2)	3703(1)	1312(1)
N(4)	2631(2)	3488(1)	3025(1)
C(1)	9419(3)	3662(2)	5632(2)
C(2)	10200(3)	3690(1)	5026(1)
C(3)	7361(3)	2393(2)	5506(2)
C(4)	7405(3)	1854(2)	4903(2)
C(5)	9687(3)	1218(2)	3620(2)
C(6)	8549(3)	1161(1)	2939(2)
C(7)	7084(3)	3116(1)	3300(1)
C(8)	6610(3)	2548(2)	2704(1)
C(10)	4508(4)	5757(2)	3796(2)
C(11)	6549(4)	4869(2)	4231(2)
C(12)	6580(3)	5790(2)	3177(2)
C(13)	7475(3)	5376(2)	2675(2)
C(14)	5731(4)	5558(2)	1410(2)
C(15)	7530(4)	4498(2)	1626(2)
C(20)	3470(4)	3042(2)	974(2)
C(21)	2283(5)	4293(2)	698(2)
C(22)	1459(3)	3441(2)	1590(2)
C(23)	1828(4)	3006(2)	2357(2)
C(24)	1621(4)	4083(2)	3234(2)
C(25)	3145(4)	2964(2)	3708(2)
H	9223(38)	2475(19)	4174(17)
H(1A)	8632(31)	3978(15)	5617(14)
H(1B)	9804(35)	3458(17)	6131(18)
H(2A)	9938(28)	4058(14)	4587(14)
H(2B)	11183(35)	3487(17)	5117(16)
H(3A)	6621(40)	2716(17)	5490(19)
H(3B)	7849(38)	2273(18)	6069(20)
H(4A)	8012(30)	1368(15)	5020(14)
H(4B)	6531(38)	1843(18)	4448(18)
H(5A)	9636(31)	993(15)	4048(16)
H(5B)	10689(34)	1316(16)	3554(15)
H(6A)	8749(32)	1272(15)	2423(17)
H(6B)	7735(35)	814(17)	2916(17)
H(7A)	6467(32)	3199(16)	3715(16)
H(7B)	7606(31)	3539(16)	3196(15)
H(8A)	5673(38)	2236(16)	2691(17)
H(8B)	6817(33)	2599(17)	2185(17)
H(10A)	4927(33)	6178(16)	4179(16)
H(10B)	3929(41)	5348(20)	4037(20)
H(10C)	3891(45)	5977(21)	3333(22)
H(11A)	5910(32)	4540(16)	4450(15)
H(11B)	7309(34)	4546(18)	4106(16)
H(11C)	6934(33)	5242(17)	4581(16)
H(12A)	7319(32)	6085(16)	3609(16)
H(12B)	6041(43)	6196(22)	2811(22)

fortgesetzt

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z
H(13A)	8175(30)	5803(16)	2512(15)
H(13B)	8183(36)	4921(19)	3050(18)
H(14A)	5469(22)	5259(12)	990(12)
H(14B)	4869(37)	5873(19)	1572(17)
H(14C)	6508(37)	5988(19)	1251(18)
H(15A)	6880(39)	4232(19)	1202(19)
H(15B)	8300(39)	4858(21)	1429(19)
H(15C)	8019(39)	4080(21)	1966(19)
H(20A)	2752(38)	2824(16)	530(18)
H(20B)	4288(31)	3257(15)	774(14)
H(20C)	3727(44)	2658(22)	1374(24)
H(21A)	1535(38)	4095(18)	282(19)
H(21B)	1922(41)	4754(22)	920(20)
H(21C)	3186(41)	4390(21)	437(20)
H(22A)	890(36)	3982(19)	1637(17)
H(22B)	983(42)	3104(21)	1230(20)
H(23A)	903(50)	2835(20)	2417(23)
H(23B)	2564(44)	2534(23)	2355(21)
H(24A)	1387(34)	4445(18)	2828(17)
H(24B)	2119(32)	4323(17)	3703(17)
H(24C)	697(43)	3874(20)	3275(19)
H(25A)	2259(36)	2736(17)	3861(17)
H(25B)	3636(37)	3280(18)	4154(18)
H(25C)	3799(44)	2511(23)	3581(21)

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Ni(1)	18.0	20.0	19.0	0.0	5.0	-1.0
Ni(2)	19.0	17.0	19.0	0.0	5.0	-2.0
Na	19.0	22.0	21.0	-4.0	5.0	-2.0
N(1)	24.0	25.0	20.0	-3.0	7.0	-2.0
N(2)	29.0	21.0	27.0	-4.0	14.0	-5.0
N(3)	24.0	32.0	25.0	0.0	0.0	-5.0
N(4)	26.0	33.0	30.0	-11.0	12.0	-6.0
C(1)	29.0	29.0	27.0	-3.0	8.0	-8.0
C(2)	23.0	25.0	28.0	-4.0	3.0	-4.0
C(3)	34.0	28.0	40.0	-3.0	21.0	3.0
C(4)	34.0	26.0	34.0	-8.0	14.0	0.0
C(5)	33.0	26.0	32.0	9.0	6.0	-3.0
C(6)	34.0	24.0	31.0	4.0	8.0	-9.0
C(7)	26.0	16.0	30.0	1.0	6.0	3.0
C(8)	28.0	24.0	25.0	1.0	4.0	2.0
C(10)	36.0	47.0	36.0	11.0	5.0	-9.0
C(11)	43.0	22.0	25.0	3.0	2.0	-2.0
C(12)	39.0	26.0	26.0	-8.0	8.0	-4.0
C(13)	32.0	29.0	34.0	-9.0	12.0	-4.0
C(14)	42.0	45.0	35.0	-1.0	10.0	2.0
C(15)	48.0	25.0	54.0	-2.0	32.0	-3.0
C(20)	38.0	44.0	41.0	6.0	6.0	-13.0
C(21)	73.0	50.0	36.0	16.0	-11.0	1.0
C(22)	25.0	60.0	45.0	-8.0	3.0	-18.0
C(23)	37.0	49.0	49.0	-24.0	19.0	-15.0
C(24)	43.0	39.0	45.0	-3.0	22.0	-2.0
C(25)	38.0	42.0	48.0	-10.0	18.0	5.0

Atom	$U_{iso}$	Atom	$U_{iso}$	Atom	$U_{iso}$
H	49.0	H(10B)	64.0	H(20B)	22.0
H(1A)	23.0	H(10C)	70.0	H(20C)	67.0
H(1B)	41.0	H(11A)	27.0	H(21A)	50.0
H(2A)	19.0	H(11B)	39.0	H(21B)	66.0
H(2B)	39.0	H(11C)	36.0	H(21C)	59.0
H(3A)	44.0	H(12A)	35.0	H(22A)	47.0
H(3B)	50.0	H(12B)	79.0	H(22B)	60.0
H(4A)	24.0	H(13A)	29.0	H(23A)	74.0
H(4B)	47.0	H(13B)	53.0	H(23B)	64.0
H(5A)	27.0	H(14A)	53.0	H(24A)	39.0
H(5B)	33.0	H(14B)	51.0	H(24B)	33.0
H(6A)	33.0	H(14C)	51.0	H(24C)	60.0
H(6B)	40.0	H(15A)	52.0	H(25A)	36.0
H(7A)	30.0	H(15B)	60.0	H(25B)	46.0
H(7B)	27.0	H(15C)	55.0	H(25C)	65.0
H(8A)	42.0	H(20A)	41.0		
H(8B)	35.0				
H(10A)	36.0				

### Experimentelle Einzelheiten der Kristallstrukturanalysen sowie der EDD-Bestimmungen von I und II

Einzelheiten der Experimente sind für beide Verbindungen in der Tabelle 1 zusammengefasst. Eine ausführliche Beschreibung der bei der vorliegenden Untersuchung zur Anwendung gelangten Methode der experimentellen Bestimmung der Elektronen-Deformationsdichte ( $X-X$ ) ist kürzlich erschienen [3], so dass an dieser Stelle lediglich hier notwendige Abweichungen von der allgemeinen Verfahrensweise erläutert werden müssen. Experimentelle Schwierigkeiten ergaben sich zum Beispiel aus der thermischen Instabilität der untersuchten Substanzen. So erforderten Zersetzungstemperaturen von  $-20^{\circ}\text{C}$  die Entwicklung einer besondern Technik, die es erlaubt, Einkristalle ausgesuchter Qualität und Grösse unbeschädigt bei den genannten Temperaturen in niedrig-absorbierenden Glaskapillaren stabil zu montieren [4] und sodann zu speziell modifizierten Einkristall-Diffraktometern zu transferieren. Die in den vorliegenden Fällen besonders langwierigen Messungen machten zudem die Konstruktion besonderer Tieftemperatur-Geräte nötig, die über einen Zeitraum von mehreren Monaten Temperaturstabilitäten von  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  am Kristall garantierten [5]. Sämtliche Messungen erfolgten an Einkristallen der in Tabelle 1 gegebenen Dimensionen bei einer Temperatur von 100 K. Zelldaten erhielten wir so aus  $2\theta$ -Werten (je 75 für I und II), über eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Datensammlung führten wir in Schalen mit steigenden  $\theta$ -Werten durch; Reflexe mit einer Vorabtastrate (pre-scan) kleiner als  $4\sigma$  wurden nicht in die endgültige Messung aufgenommen. Jede Intensitätsmessung erfolgte zumindest durch doppelte Abtastung; bei Inkonsistenz dieser Scans wurden jeweils weitere Messungen zum Vergleich herangezogen. In den in Tabelle 1 gegebenen Bereichen wurden redundante Datensätze, bei unterschiedlichen Psi-Positionen des Diffraktometers gesammelt und dann, nach den erforderlichen Korrekturen, auf Konsistenz geprüft. Fehlerbehaftete Messungen konnten so erkannt und sodann aus dem Datensatz vor der Mittelung entfernt werden. Im Zuge der

(Fortsetzung s. S. 94)

TABELLE 3  
 ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) UND THERMISCHE PARAMETER ( $\times 10^3$ ) VON II

Atom	x	y	z
Ni(1)	1288(1)	4248(1)	1446(1)
Ni(2)	- 86(1)	3568(1)	1295(1)
N(1)	- 170(1)	3760(1)	3423(1)
N(2)	1395(1)	4025(1)	4031(1)
N(3)	1750(1)	2548(1)	2961(1)
Li	946(2)	3714(2)	2898(2)
C(1)	1426(1)	5208(1)	2251(1)
C(2)	1879(1)	5435(2)	1644(1)
C(3)	1941(1)	4039(2)	571(1)
C(4)	1343(1)	3364(2)	583(1)
C(5)	- 162(1)	5008(1)	1092(1)
C(6)	- 831(1)	4523(2)	894(1)
C(7)	- 143(1)	2119(1)	1383(1)
C(8)	- 750(1)	2480(2)	968(1)
C(11)	- 722(1)	4379(2)	3034(1)
C(12)	- 502(1)	2773(1)	3498(1)
C(13)	- 15(1)	4185(1)	4147(1)
C(14)	715(1)	3772(1)	4473(1)
C(15)	2025(1)	3325(1)	4151(1)
C(16)	1890(1)	2374(1)	3741(1)
C(17)	1454(1)	1648(1)	2625(1)
C(18)	2467(1)	2831(2)	2589(1)
C(19)	1651(1)	5022(1)	4217(1)
H	664(11)	3657(14)	1813(10)
H(1A)	966(13)	5579(15)	2345(11)
H(1B)	1644(13)	5018(16)	2665(12)
H(2A)	1703(12)	5967(15)	1294(10)
H(2B)	2407(14)	5364(16)	1660(10)
H(3A)	1902(12)	4601(15)	261(11)
H(3B)	2459(12)	3852(14)	729(9)
H(4A)	925(12)	3485(15)	266(11)
H(4B)	1469(12)	2726(15)	733(10)
H(5A)	200(13)	5198(16)	715(12)
H(5B)	- 136(13)	5397(16)	1556(12)
H(6A)	- 937(13)	4399(16)	390(13)
H(6B)	- 1271(15)	4567(18)	1208(12)
H(7A)	312(13)	1784(15)	1170(10)
H(7B)	- 220(12)	1879(15)	1880(11)
H(8A)	- 1208(15)	2475(18)	1174(12)
H(8B)	- 748(12)	2478(16)	421(12)
H(11A)	- 1231(12)	4438(14)	3287(11)
H(11B)	- 808(12)	4116(15)	2592(11)
H(11C)	- 497(13)	5025(16)	2985(10)
H(12A)	- 998(14)	2789(16)	3771(11)
H(12B)	- 184(12)	2355(14)	3748(10)
H(12C)	- 605(11)	2490(15)	3007(11)
H(13A)	33(11)	4915(14)	4083(9)
H(13B)	- 436(11)	4081(12)	4470(9)
H(14A)	675(10)	3080(13)	4506(9)
H(14B)	778(11)	3967(13)	4974(10)
H(15A)	2481(12)	3646(13)	3985(10)
H(15B)	2115(10)	3238(13)	4685(10)
H(16A)	2343(11)	1931(14)	3811(9)



Atom	x	y	z
H(16B)	1441(12)	2042(14)	3928(10)
H(17A)	1792(11)	1130(14)	2688(10)
H(17B)	1365(11)	1739(14)	2116(11)
H(17C)	986(12)	1460(15)	2847(10)
H(18A)	2682(12)	3453(15)	2770(10)
H(18B)	2837(12)	2333(16)	2603(11)
H(18C)	2367(11)	2921(14)	2082(10)
H(19A)	2105(12)	5211(15)	3922(11)
H(19B)	1790(12)	5068(14)	4747(11)
H(19C)	1236(13)	5480(16)	4092(11)

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Ni(1)	18.0	16.0	15.0	-4.0	1.0	-1.0
Ni(2)	18.0	19.0	18.0	-4.0	2.0	-2.0
N(1)	17.0	16.0	17.0	1.0	0.0	-1.0
N(2)	16.0	13.0	18.0	0.0	-1.0	0.0
N(3)	15.0	14.0	20.0	0.0	4.0	-1.0
Li	21.0	17.0	18.0	1.0	3.0	1.0
C(1)	36.0	20.0	23.0	-8.0	-2.0	-5.0
C(2)	32.0	24.0	29.0	-12.0	-1.0	-1.0
C(3)	25.0	33.0	23.0	0.0	7.0	1.0
C(4)	32.0	31.0	22.0	-2.0	8.0	-9.0
C(5)	26.0	23.0	33.0	2.0	3.0	7.0
C(6)	25.0	36.0	34.0	2.0	-3.0	6.0
C(7)	29.0	19.0	30.0	-8.0	6.0	-5.0
C(8)	26.0	33.0	45.0	-13.0	2.0	-14.0
C(11)	20.0	37.0	23.0	8.0	-1.0	2.0
C(12)	26.0	23.0	33.0	-5.0	3.0	-5.0
C(13)	20.0	18.0	16.0	4.0	4.0	-3.0
C(14)	23.0	18.0	13.0	4.0	3.0	0.0
C(15)	17.0	21.0	19.0	2.0	-1.0	2.0
C(16)	19.0	15.0	23.0	5.0	3.0	4.0
C(17)	26.0	19.0	32.0	-1.0	4.0	-7.0
C(18)	20.0	25.0	25.0	0.0	8.0	2.0
C(19)	28.0	19.0	29.0	-4.0	-5.0	-6.0

Atom	$U_{iso}$	Atom	$U_{iso}$	Atom	$U_{iso}$
H	32.0	H(3B)	25.0	H(6B)	51.0
H(1A)	34.0	H(4A)	31.0	H(7A)	31.0
H(1B)	38.0	H(4B)	25.0	H(7B)	33.0
H(2A)	32.0	H(5A)	42.0	H(8A)	49.0
H(2B)	35.0	H(5B)	37.0	H(8B)	40.0
H(3A)	33.0	H(6A)	47.0	H(11A)	29.0
H(11B)	31.0	H(14A)	17.0	H(17B)	25.0
H(11C)	33.0	H(14B)	18.0	H(17C)	29.0
H(12A)	40.0	H(15A)	23.0	H(18A)	29.0
H(12B)	24.0	H(15B)	21.0	H(18B)	36.0
H(12C)	31.0	H(16A)	20.0	H(18C)	26.0
H(13A)	19.0	H(16B)	22.0	H(19A)	30.0
H(13B)	15.0	H(17A)	20.0	H(19B)	31.0
				H(19C)	36.0

TABELLE 4  
 BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) VON I

Ni(1)–Ni(2)	2.596(1)	Na–N(1)	2.599(2)
Ni(1)–C(1)	1.983(3)	Na–N(2)	2.512(2)
Ni(1)–C(2)	1.987(3)	Na–N(3)	2.538(2)
Ni(1)–C(3)	1.972(3)	Na–N(4)	2.510(2)
Ni(1)–C(4)	2.001(3)	Na– – C(7)	2.819(3)
Ni(1)–H	1.49(3)	C(1)–C(2)	1.407(4)
Ni(2)–C(5)	1.976(3)	C(3)–C(4)	1.406(4)
Ni(2)–C(6)	1.991(3)	C(5)–C(6)	1.386(4)
Ni(2)–C(7)	1.974(2)	C(7)–C(8)	1.414(3)
Ni(2)–C(8)	1.971(3)		
Ni(2)–H	1.36(3)		
H–Ni(1)–Ni(2)	23(1)	N(4)–Na–N(3)	74.9(1)
C(4)–Ni(1)–C(3)	41.4(1)	N(4)–Na–N(2)	169.6(1)
C(4)–Ni(1)–C(2)	172.8(1)	N(4)–Na–N(1)	103.2(1)
C(4)–Ni(1)–C(1)	132.0(1)	N(3)–Na–N(2)	102.0(1)
C(4)–Ni(1)–Ni(2)	75.2(1)	N(3)–Na–N(1)	146.0(1)
C(3)–Ni(1)–C(2)	132.3(1)	N(2)–Na–N(1)	73.7(1)
C(3)–Ni(1)–C(1)	90.8(1)	C(2)–C(1)–Ni(1)	69.4(1)
C(3)–Ni(1)–Ni(2)	114.4(1)	C(1)–C(2)–Ni(1)	69.1(2)
C(2)–Ni(1)–C(1)	41.5(1)	C(4)–C(3)–Ni(1)	70.4(2)
C(2)–Ni(1)–Ni(2)	111.8(1)	C(3)–C(4)–Ni(1)	68.2(2)
C(1)–Ni(1)–Ni(2)	151.1(1)	C(6)–C(5)–Ni(2)	70.1(2)
H–Ni(2)–Ni(1)	26(1)	C(5)–C(6)–Ni(2)	69.0(2)
C(8)–Ni(2)–C(7)	42.0(1)	C(8)–C(7)–Ni(2)	68.9(1)
C(8)–Ni(2)–C(6)	94.2(1)	C(7)–C(8)–Ni(2)	69.1(1)
C(8)–Ni(2)–C(5)	135.1(1)	Ni(2)–H–Ni(1)	131(2)
C(8)–Ni(2)–Ni(1)	116.9(1)		
C(7)–Ni(2)–C(6)	136.1(1)		
C(7)–Ni(2)–C(5)	175.4(1)		
C(7)–Ni(2)–Ni(1)	78.1(1)		
C(6)–Ni(2)–C(5)	40.9(1)		
C(6)–Ni(2)–Ni(1)	142.8(1)		
C(5)–Ni(2)–Ni(1)	105.9(1)		

Mittelung der Struktur-Amplituden erfolgte die Zuweisung von Fehlergrenzen ( $\sigma$ ) und sodann die Klassifizierung der unbeobachteten Reflexe, die nicht zur Justierung der Atomparameter in den Least-Squares-Verfeinerungen herangezogen wurden. Die hier vorgestellten Elektronen-Deformationsdichten erhielten wir nach der X-X-Methode, wobei die Angaben für die Verfeinerung in Tabelle 1 zu finden sind. Atomparameter beider Verbindungen, abgeleitet nach den Verfeinerungen mit dem gesamten Datensatz, finden sich in den Tabellen 2 und 3. Die Tabellen 4 und 5 fassen ausgewählte Bindungsabstände und Winkel zusammen. An dieser Stelle sei besonders vermerkt, dass die vorliegenden Strukturuntersuchungen unterschiedlicher Qualität sind. Die Instabilität der Verbindung I wie auch die Grösse der Elementarzelle erlaubten nicht die Sammlung von redundanten Datensätzen in dem Masse, wie es für II geschehen ist. Auswirkungen dieser Verfahrensweise lassen sich jedoch nur im Erscheinungsbild der Elektronen-Deformationsdichten, d.h. in den Absolutwerten der Dichteverteilungen erkennen. Vorzugs-Orientierungen wie auch die geo-

TABELLE 5  
 BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) VON II

Ni(1)–Ni(2)	2.581(1)	Ni(2)–H	1.62(2)
Ni(1)–Li	2.838(3)	N(1)–Li	2.171(3)
Ni(1)–C(1)	1.996(2)	N(2)–Li	2.271(3)
Ni(1)–C(2)	1.957(2)	N(3)–Li	2.127(3)
Ni(1)–C(3)	1.995(2)	Li–C(1)	2.511(4)
Ni(1)–C(4)	2.002(2)	Li–H	2.06(2)
Ni(1)–H	1.51(2)	Li–H(1B)	2.20(2)
Ni(2)–C(5)	2.010(2)	C(1)–C(2)	1.404(3)
Ni(2)–C(6)	1.984(2)	C(3)–C(4)	1.392(3)
Ni(2)–C(7)	1.992(2)	C(5)–C(6)	1.390(3)
Ni(2)–C(8)	1.979(2)	C(7)–C(8)	1.394(3)
H–Ni(1)–Li	44.8(7)	H–Li–C(1)	69.5(5)
H–Ni(1)–Ni(2)	36.0(7)	H–Li–Ni(1)	31.2(5)
C(4)–Ni(1)–C(3)	40.8(1)	C(1)–Li–Ni(1)	43.3(1)
C(4)–Ni(1)–C(2)	128.6(1)	N(3)–Li–N(2)	82.2(1)
C(4)–Ni(1)–C(1)	169.4(1)	N(3)–Li–N(1)	125.9(2)
C(4)–Ni(1)–Li	127.2(1)	C(2)–C(1)–Li	138.3(2)
C(3)–Ni(1)–C(2)	88.3(1)	Li–C(1)–Ni(1)	77.1(1)
C(3)–Ni(1)–C(1)	128.8(1)	C(1)–C(2)–Ni(1)	70.7(1)
C(2)–Ni(1)–C(1)	41.6(1)	C(4)–C(3)–Ni(1)	69.9(1)
C(1)–Ni(1)–Li	59.6(1)	C(3)–C(4)–Ni(1)	69.3(1)
Li–Ni(1)–Ni(2)	79.3(1)	C(6)–C(5)–Ni(2)	68.7(1)
H–Ni(2)–Ni(1)	33.3(7)	C(5)–C(6)–Ni(2)	70.6(1)
C(8)–Ni(2)–C(7)	41.1(1)	C(8)–C(7)–Ni(2)	68.9(1)
C(8)–Ni(2)–C(6)	90.1(1)	C(7)–C(8)–Ni(2)	70.0(1)
C(8)–Ni(2)–C(5)	130.0(1)	Li–H–Ni(2)	140(1)
C(7)–Ni(2)–C(6)	130.8(1)	Li–H–Ni(1)	104(1)
C(7)–Ni(2)–C(5)	171.0(1)	Ni(2)–H–Ni(1)	111(1)
C(6)–Ni(2)–C(5)	40.7(1)		

metrischen Parameter der Strukturanalyse von I werden, wie die Standardabweichungen leicht erkennen lassen, hiervon nicht berührt.

### Strukturbeschreibung

Die gefundenen, hier besonders interessierenden Teilstrukturen der anionischen Molekülteile sind in vergleichbaren Orientierungen in den Figuren 3 und 4 wiedergegeben.

Beide Verbindungen zeichnen sich durch einen nahezu strukturgleichen, anionischen Molekülteil aus. Dieser setzt sich aus zwei trigonal planaren Bis(ethen)Nickel-Einheiten zusammen, die durch eine Wasserstoff-Brücke verbunden sind. Diese Bis(ethen)Nickel-Hydrid-Einheiten entsprechen in ihrer Geometrie dem Bis(ethen)Nickel-Methyl-Anion [6]. Durch die aus den Figuren 3 und 4 ersichtliche Abwinkelung der Bis(ethen)Nickel-Strukturteile relativ zueinander ergeben sich zwangsläufig bindende Ni–Ni-Abstände von 2.596(1) Å für I und 2.581(1) Å für II. Das verbrückende Hydrid-Ion ist im Rahmen der gegebenen Fehlergrenzen in beiden Verbindungen symmetrisch zwischen beiden Nickel-Atomen angeordnet. Die Ni–H-Abstände folgen bekannten Werten [7]; die Geometrie des Dreizentren-Bin-

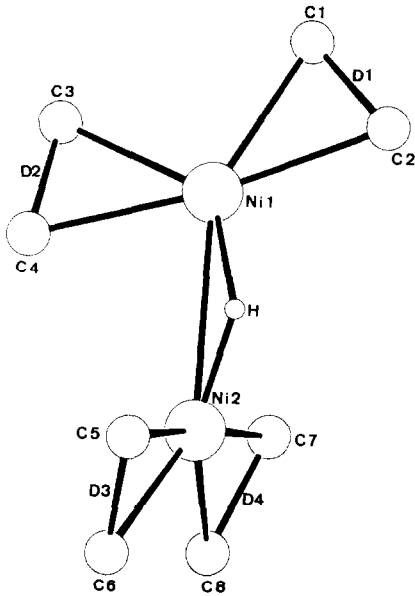


Fig. 3. Molekülteilstruktur von I.

dungssystem am Wasserstoff entspricht weitgehend der Struktur des von uns bereits früher beschriebenen isoelektronischen, zweifach wasserstoff-verbrückten Phosphan-Komplexes  $[(C_6H_{11})_2PCH_2CH_2CH_2P(C_6H_{11})_2NiH]_2$  (mit einem

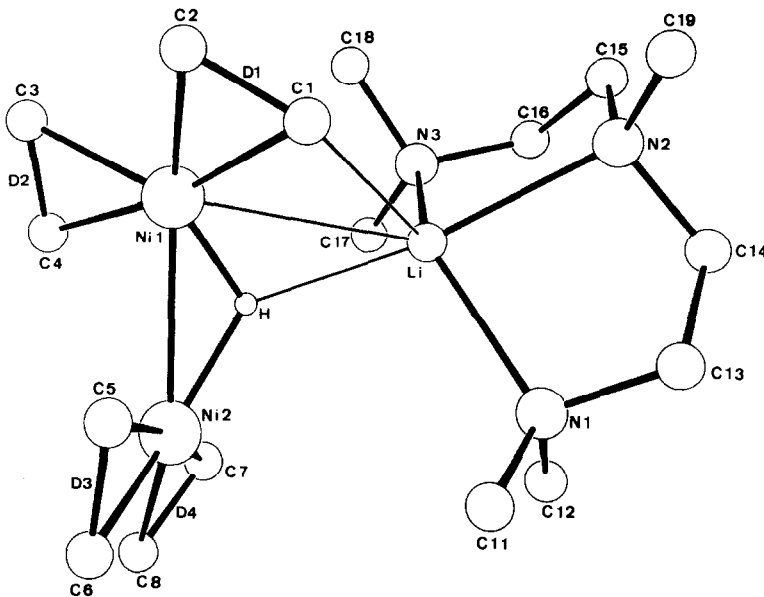


Fig. 4. Molekülstruktur von II.

TABELLE 6  
INTERPLANARWINKEL IN DEN ANIONISCHEN MOLEKÜLTEILEN

		I	II
Ni(1)-D(1)-D(2)	Ni(1)-C(1)-C(2)	2.10	11.16
	Ni(1)-C(3)-C(4)	6.88	3.59
Ni(2)-D(3)-D(4)	Ni(2)-C(5)-C(6)	4.19	9.26
	Ni(2)-C(7)-C(8)	5.18	3.75
Ni(1)-Ni(2)-H	Ni(1)-D(1)-D(2)	41.11	58.79
	Ni(2)-D(3)-D(4)	55.66	53.48
Ni(1)-D(1)-D(2)	Ni(2)-D(3)-D(4)	89.70	84.92

Ni-Ni-Abstand von 2.441(1) Å [8] sowie des Carbonyl-Komplexes  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+ [\text{HNi}_2(\text{CO})_6]^-$  in dem der Ni-Ni-Abstand mit 2.864 Å bestimmt wurde [9]. In den hier beschriebenen Strukturen betragen die Bindungswinkel an den verbrückenden Wasserstoff-Atomen  $131^\circ$  für I bzw.  $111^\circ$  in II. In diesen unterschiedlichen Werten dokumentiert sich der Angriff des Hauptgruppen-Metalle Lithium auf den verbrückenden Wasserstoff in II, welcher aus der unmittelbaren Wirkungssphäre der Nickel-Atome etwas abgezogen wird.

Definiert man um jedes Nickel-Atom eine Ebene, die durch das Metall wie auch durch die Mittelpunkte der Ethen-Gerüste (D(1)-D(4)) verläuft, so lassen sich unterschiedliche Auslenkungen der Ethene aus der Koordinationsebene der Metalle beobachten. Derartige Auslenkungen  $\pi$ -gebundener Systeme aus der Koordinationsebene der Metalle bedürfen zumeist nur geringer Energie [10]; sie stellen damit eine sensible Sonde für Angriffspunkte im Molekül dar. In der Tabelle 6 sind die Interplanarwinkel von diesen Ebenen zusammengefasst.

Während in I, bedingt durch den relativ grossen Abstand der Ionenpaare zueinander\*, nur geringe Auslenkungen aus den Koordinationsebenen der Metalle beobachtet werden, zeigen die Werte von II die unmittelbare Wechselwirkung des Kations mit einem Kohlenstoff-Atom des Ethens (Li-C(1)) 2.511(4) Å, einem der zugehörigen Wasserstoff-Atome (Li-H(1B)) 2.20(2) Å, einem der Nickel-Atome (Li-Ni(1)) 2.838(3) Å sowie dem verbrückenden Wasserstoff-Atom (Li-H 2.06(2) Å) an. In gleicher Weise wird die relative Anordnung der Koordinationsebenen zueinander (Ni(1)-D(1)-D(2)/Ni(2)-D(3)-D(4)) durch die Gegenwart des Lithium-Atoms gestört; die rechtwinkelige Anordnung in I wird spitzwinkiger in II. Die Annäherung des Lithiums an das Ethen-Fragment C(1)-C(2) äussert sich zudem in einer geringfügigen Aufweitung der C-C-Bindung. Die angenähert planar Koordinationsgeometrie des Kations in I weist keine Besonderheiten auf (der über vier Bindungen gemittelte Na-N-Abstand beträgt 2.54(4) Å), jedoch liegen in II, bedingt durch die direkte Anbindung des Lithiums an das Anion, unterschiedliche Li-N-Bindungsabstände vor. Hier erweist sich der Abstand zwischen Lithium und

\* Die intermolekularen Abstände zwischen den in Kettenform im Kristallgitter angeordneten Ionenpaaren von I deuten auf eine gleichförmige Ladungsverteilung über beide Nickel-Atome im anionischen Teil des Paares (Na-Ni(1) 5.367(1), Na-Ni(2) 4.713(1) bzw. 5.935(1) Å [2]). Ionenpaar-Kontakt besteht jedoch zum Ethen-Kohlenstoff-Atom C(7) (s. Tab. 4).

dem Atom N(2) (2.271(3) Å), welches dem Nickel-System gegenübersteht, im Vergleich zu den verbleibenden Li–N-Abständen als deutlich verlängert.

### Elektronen-Deformationsdichten (EDD) der Verbindungen I und II

Nach kürzlich von uns im Detail beschriebenen Methoden [3] untersuchten wir die Elektronen-Deformationsdichten (EDD) der vorgestellten Verbindungen. Die wesentlichen Ergebnisse hiervon sind in den Figuren 5 und 6 zusammengefasst.

Als verbindendes Element stellt sich im Vergleich der Strukturen die Elektronendichteverteilung um beide Nickelatome dar. Sie erscheint in I in nahezu gleicher Verteilung um die Metalle, wobei eine kleeblattförmige, jedoch ungleich starke Verteilung der Dichte um die Nickel-Atome auffällt (Fig. 5). Jeweils zwei Maxima scharfen sich im Abstand von etwa 0.5–0.6 Å um die Nickel-Atome, die beiden restlichen Anhäufungen von Elektronendichte, in der gleichen Ebene befindlich, sind schwächer ausgeprägt. Die besten Ebenen durch die Maxima verlaufen etwa 65° geneigt zu den Koordinationsebenen der trigonalen Nickelatome; die Interplanarwinkel zur Ebene Ni(1)–H–Ni(2) sind jedoch unterschiedlich. Sie betragen 76° für Ni(1) und 44° für Ni(2). Besonders auffällig beim Vergleich der EDD um die Metallzentren ist die Tatsache, dass die bei I gegebene Gleichverteilung um beide Metalle in Verbindung II nicht zu beobachten ist. Aus Fig. 6 ist ersichtlich, dass hier die absolute Dichte um das Atom Ni(1) deutlich höher ist als um Atom Ni(2). Die Figuren 7 und 8, in denen die Ebenen der Nickel-Atome mit den zugehörigen Maxima dargestellt sind, zeigen diese Erscheinung besonders deutlich.

Diese Änderung der EDD ist auf die elektronen-abziehende Wirkung des über eine Ionenpaar-Beziehung an Ni(1) sowie benachbarte Liganden gebundenen Lithiums zurückzuführen. In ihrem Gesamterscheinungsbild ist die EDD in II zumindest um Ni(2) derjenigen in I vergleichbar. Hier entspricht die räumliche Anordnung der Schwerpunkte der EDD den für I gegebenen Vorstellungen. Die EDD im kationischen Teil der Verbindungen I und II lässt die zum Hauptgruppenmetall orientierten freien Elektronenpaare am Stickstoff (Fig. 9) klar erkennen.

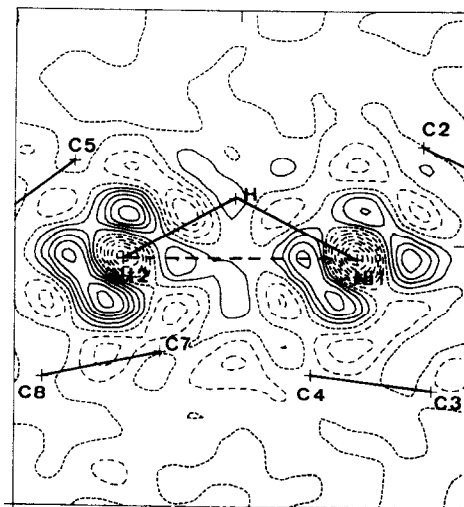


Fig. 5. EDD von I in der Ebene Ni(2)–H–Ni(1).

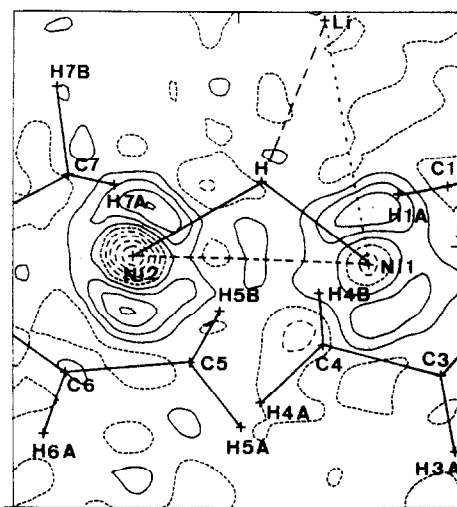


Fig. 6. EDD von II in der Ebene Ni(2)–H–Ni(1).

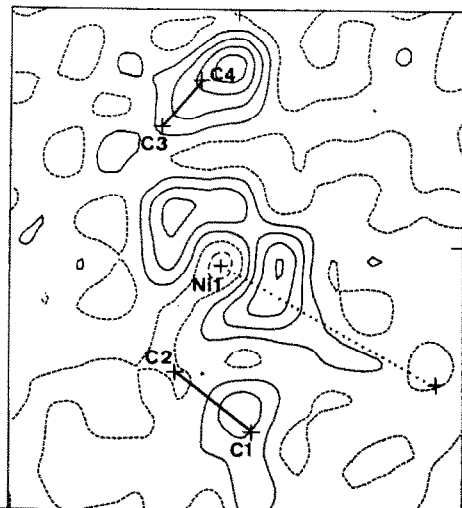


Fig. 7. EDD um Atom Ni(1) in II.

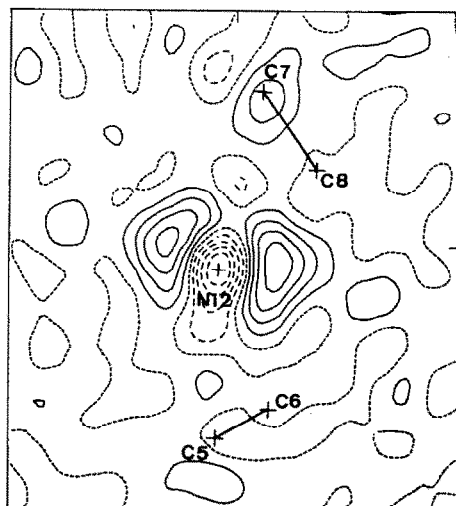


Fig. 8. EDD um Atom Ni(2) in II.

Die direkte Ionenpaar-Wechselwirkung zwischen Lithium und dem anionischen Teil von II äussert sich erwartungsgemäss nicht in positiven EDD-Bereichen (siehe Fig. 6).

#### *Beschreibung der Bindungsverhältnisse in I und II*

Die Struktur des anionischen Teiles des Moleküles wirft unter anderem die Frage auf, warum das Ni-H-Ni-Gerüst abgewinkelt ist. Zur Klärung dieses Sachverhaltes führten wir eine Reihe von semiempirischen Rechnungen nach der "extended Hückel Methode" [11] durch. Als Ausgangspunkt für diese Betrachtungen musste zuerst geklärt werden, welcher Natur die Front-Orbitale des trigonal-planaren

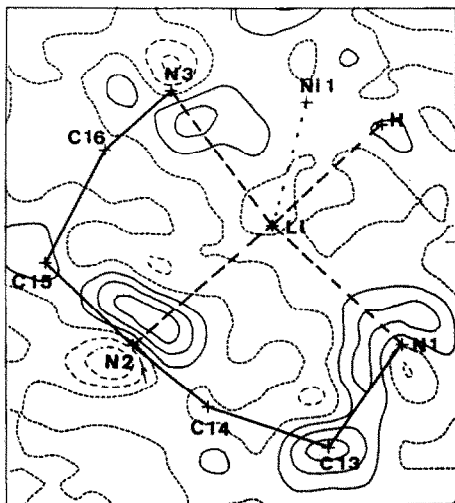


Fig. 9. EDD in der Koordinationsebene der drei Stickstoff-Atome am Lithium.

TABELLE 7

TABELLE DER IN DEN MO-RECHNUNGEN VERWENDETEN PARAMETER

Orbital	Orbital-Exponenten		$H_{ii}$ (eV)
	1	2	
Ni, 3d	5.75 (0.5683) <sup>a</sup>	2.0 (0.6292)	-13.2
Ni, 4s	1.5		-10.7
Ni, 4p	0.86		-6.3
C, 2s	1.625		-21.4
C, 2p	1.625		-11.4
H, 1s	1.3		-13.6

<sup>a</sup> Die in Klammern gegebenen Zahlen sind die Koeffizienten der kontrahierten  $d$ -Funktion.

Nickel-Fragmentes sind. Wir wählten als Modell hierfür ein planares Bis(ethen)-Nickelhydrid-Anion. Die Ergebnisse der Rechnungen hierfür sind in der Fig. 10 wiedergegeben. Basis für diese Rechnung waren die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Abstände und Winkel des Fragmentes, während seine Geometrie idealisiert als  $C_{2v}$  angenommen wurde. Der verwendete Basis-Satz setzte sich aus folgenden Valenz-Atomorbitalen zusammen: 1s für H; 2s, 2p für C; sowie 3d, 4s und 4p für Ni. Weitere Parameter der Rechnungen sind in Tabelle 7 gegeben.

Die Rechnungen zeigten, dass die  $xz$ ,  $yz$  und  $z^2$  3d-Orbitale am Nickel im wesentlichen nicht durch das Kristallfeld am Metall gestört werden. Die  $xy$ - und  $x^2-y^2$  3d-Orbitale (gekennzeichnet durch  $xy$  bzw.  $x^2-y^2$  in Fig. 10) werden dagegen durch Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Orbitalen des Ethens\* und dem 1s-Orbital des Wasserstoffes in ihrer Energie angehoben und durch die  $\pi^*$ -Orbitale stabilisiert. Im Tris(ethen)nickel werden auf Grund der unterschiedlichen, höheren Symmetrie beide Metall-Orbitale in gleichem Masse durch  $\pi^*$ -Orbitale der Ethene allein stabilisiert [10]; sie sind aus diesem Grunde bei der hier vorliegenden niedrigeren Symmetrie nicht degeneriert. Als weitere Folge der erniedrigten Symmetrie mischt  $p_y$  in  $xy$ , wodurch dieses Orbital in Richtung auf das Wasserstoff-Atom umhybridisiert wird. Zusätzlich weist das Wasserstoff-Atom im Bis(ethen)Nickelhydrid keine Akzeptoreigenschaften auf, daher wird  $xy$  weniger stabilisiert als  $x^2-y^2$ . Somit erscheint das  $xy$ -Orbital als höchstes besetztes Orbital des Anions. Darüber befinden sich zwei Orbitale mit überwiegendem  $\pi^*$ -Charakter sowie ein Orbital, welches auf Grund der Planarität des Modelles fast ausschliesslich  $p_z$ -Charakter aufweist. Die bisher beschriebenen Orbitale des mononuklearen Modelles lassen sich im Energiediagramm des dinuklearen Anions wiederfinden. Dieses ist sowohl in einer linearen Anordnung als auch in der gefundenen Form mit einer abgewinkelten Ni-H-Ni-Einheit berechnet worden und in der Mitte bzw. im rechten Teil der Fig. 10 wiedergegeben. So ergeben beispielsweise die drei  $xz$ -,  $z^2$ - und  $yz$ -Orbitale des Bis(ethen)Nickelhydrid-Anions sechs Orbitale im dinuklearen Anion.

Die zwei höchsten besetzten Molekülorbitale behalten prinzipiell ihren aus  $xy + p_y$  zusammengesetzten Charakter des mononuklearen Anions. Die Rechnungen ergeben eine sehr geringe Energiedifferenz zwischen linearer und abgewinkelter Form (9.2

\* Eine Nebenrechnung unter den angegebenen Bedingungen lieferte die  $\pi$ -Energie des Ethens zu -13.0 eV, die von  $\pi^*$  zu -8.75 eV.



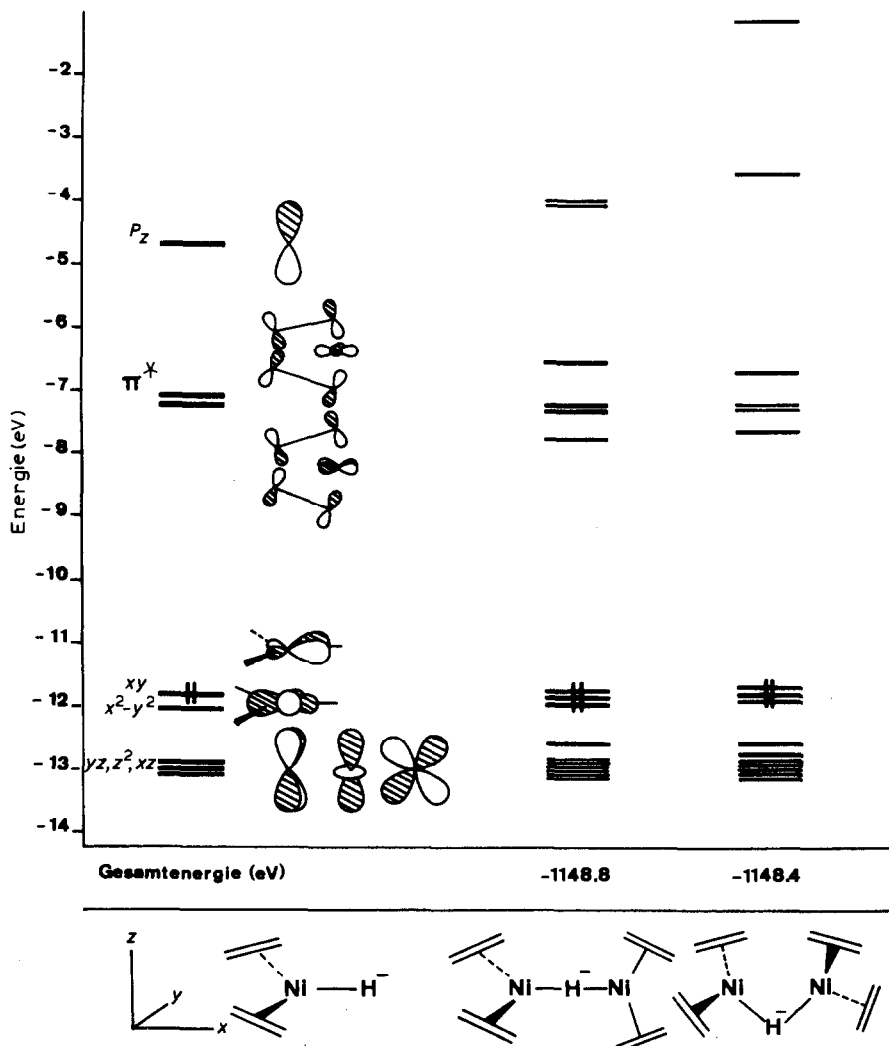


Fig. 10. Frontorbitale des Bis(ethen)Nickel-Hydrid-Anions sowie der linearen und abgewinkelten Form des daraus abgeleiteten Anions mit zwei Wasserstoff-überbrückten Nickel-Atomen.

$\text{kcal mol}^{-1}$ ), wie sie experimentell beobachtet wird. Aus den Rechnungen ergibt sich jedoch eine geringfügige Bevorzugung der linearen Geometrie. Hierin äussert sich die wohldokumentierte Tatsache, dass Hückel-Methoden mit der Vorhersage von Bindungsabständen im allgemeinen überfordert sind. Ein Hinweis auf die Bevorzugung einer nicht-linearen  $\text{Ni}-\text{H}-\text{Ni}$ -Anordnung ergibt sich jedoch aus der Betrachtung der in Fig. 10 aufgeführten Molekülorbitale.

Einen Hinweis auf die bevorzugte Molekülstruktur liefert die Betrachtung zweier Orbitale mit  $p_z$ -Charakter, die angehoben werden. Diese Anhebung ergibt sich aus einer Wechselwirkung zwischen einem leeren  $p_z$ -Orbital an einem Metall und gefüllten  $d$ -Orbitalen seines Nachbarn. Letztere werden durch diese Wechselwirkung stabilisiert. Die Asymmetrie des Anions erlaubt nicht die genaue Zuordnung dieser

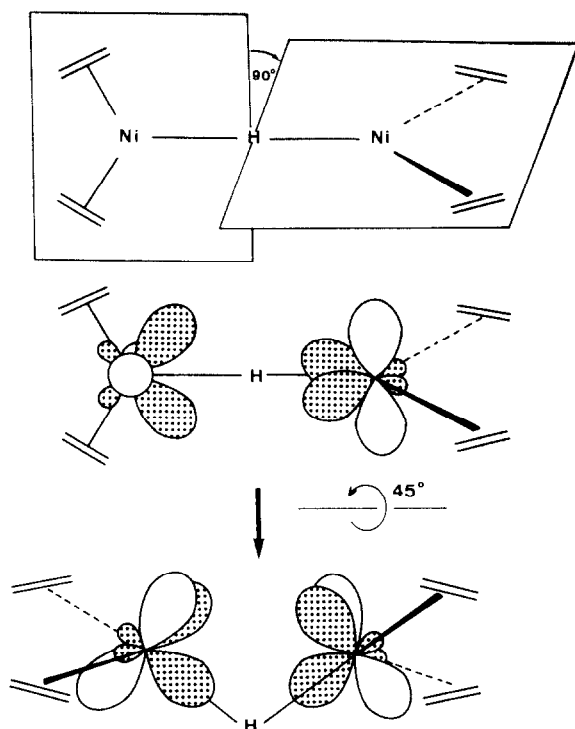


Fig. 11. Geometrie des dinuklearen Anions mit den im Text beschriebenen Wechselwirkungen. Besetzte Orbitale sind schraffiert dargestellt.

Wechselwirkung zu einem bestimmten Orbital des  $d$ -Blockes. Als günstig könnte sich jedoch das für das monomere Anion beschriebene  $xy$ -Orbital erweisen, da es sowohl hauptsächlich zum HOMO des Anions beiträgt als auch, durch das Einmischen des  $p_y$ -Orbitales, in Richtung auf das Wasserstoffatom der Brücke hybridisiert ist. Die optimale Überlappung zwischen dem leeren  $p_z$ -Orbital an einem Nickelatom und dem gefüllten  $xy$ -Orbital seines Nachbarn ist in Fig. 11 wiedergegeben; die beobachtete Geometrie lässt sich auf diese Weise zwanglos erklären. Aus dem Gesagten ergibt sich, dass die direkte Metall-Metall-Wechselwirkung in den vorliegenden Fällen als ausserordentlich schwach einzuordnen ist. Diese Feststellung steht in Einklang mit der beobachteten trigonalen Planarität der Nickel-Zentren sowie den vorgestellten Elektronen-Deformationsdichten im Ni-Ni-Bereich.

### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

Die in der vorliegenden Untersuchung verwendeten Computer-Programme waren, neben zahlreichen örtlichen Hilfsprogrammen: TRACER von Lawton und Jacobson für Zell-Reduktionen; DATAP von Coppens, Leiserowitz und Rabinovich für Datenreduktion und analytische Absorptionskorrektur; PSICOM sowie DIKAV

(beide MPI für Kohlenforschung) für die statistische Bearbeitung der Datensätze; Sheldricks SHELX-76/84 für die Lösung der Strukturen, für Fourier-Synthesen sowie erste Verfeinerungszyklen; FMLS, eine lokal erweiterte und modifizierte Version des Programmes ORFLS für die Least-Squares-Verfeinerungen; FSYN von H. v. d. Waal für Fourier-Schnitte; PLANE sowie XANADU (Roberts und Sheldrick) für die Berechnung bester Ebenen, Torsionswinkel etc. DAESD diente zur Berechnung von Abständen und Winkeln aus Atomparametern; Die Programme ORTEP (C. Johnson) sowie SCHAKAL (J. Keller) und RADAR (MPI für Kohlenforschung) dienten zur Anfertigung der Zeichnungen.

Die Rechnungen erfolgten auf Computern des Typs DEC VAX 780 bzw. VAX 730; für graphische Arbeiten kam zudem ein angeschlossenes System PS 300 (Evans und Sutherland) mit den Programmsystemen MOGLI sowie FRODO (A. Jones) zum Einsatz.

Verwendete Streukurven finden sich in: International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974; Vol. 4.

## Literatur

- 1 K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 620.
- 2 K.R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K.H. Claus und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1032; W. Kleimann, K.R. Pörschke und G. Wilke, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 323; Dissertation W. Kleimann, Universität Bochum 1983.
- 3 K. Angermund, K.H. Claus, R. Goddard und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 241.
- 4 Die Bearbeitung der Kristallproben unter Schutzgasatmosphäre erfolgte in einer mit Hand-Öffnungen versehenen Tiefkühltruhe. K.H. Claus, R. Gerhard, C. Krüger und F. Sander, unveröffentlicht.
- 5 K.H. Claus, R. Gerhard und C. Krüger, *Z. Kristallogr.* 149 (1979) 185.
- 6 K. Jonas, K.R. Pörschke, C. Krüger und Y.H. Tsay, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 682; K.R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 275.
- 7 L.M. Venanzi, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 251; R.G. Teller und R. Bau, *Structure and Bonding*, 44 (1981) 1 und dort zit. Lit.
- 8 B.L. Barnett, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R.H. Summerville und R. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3900.
- 9 G. Longoni, M. Manassero und M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) C41.
- 10 N. Rösch und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2656.
- 11 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397; R. Hoffmann und W.N. Lipscomb, *ibid.*, 36 (1962) 2179, 3489; 37 (1962) 2872.