

## Synthesen und Kristallstrukturen von [Na(15-Krone-5)]-[NbF<sub>5</sub>(NPPPh<sub>3</sub>)], (PPh<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)[NbF<sub>5</sub>(NPPPh<sub>3</sub>)] und [Cs(15-Krone-5)<sub>2</sub>](WOF<sub>5</sub>)\*

D. Nuszhär, F. Weller und K. Dehnicke

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans Meerwein-Straße,  
W-3550 Marburg/Lahn (FRG)

W. Hiller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,  
W-7400 Tübingen (FRG)

(Eingegangen am 28. Mai 1991)

### Abstract

[Na(15-crown-5)][NbF<sub>5</sub>(NPPPh<sub>3</sub>)] (1) has been prepared by the reaction of [NbCl<sub>4</sub>(NPPPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> with excess sodium fluoride in acetonitrile in the presence of 15-crown-5. Partial hydrolysis of (1) leads to (PPh<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)[NbF<sub>5</sub>(NPPPh<sub>3</sub>)] (2). According to the crystal structure determinations both phosphorane-iminato complexes form ion pairs. The anions contain nearly linear Nb=Ñ=PPh<sub>3</sub> groups. [Cs(15-crown-5)<sub>2</sub>](WOF<sub>5</sub>) (3) was obtained by hydrolysis through the reaction of WCl<sub>5</sub>(NPPPh<sub>3</sub>) with caesium fluoride in acetonitrile solution in the presence of 15-crown-5. The crystal structure analysis shows that each Cs<sup>+</sup> ion is coordinated sandwich-like by two crown ether molecules. The (WOF<sub>5</sub>)<sup>-</sup> ions are disordered; the unit cell shows similarities to that of CsCl and of KOsF<sub>6</sub>.

(1) Space group *Pbca*; *Z*=8; 2253 observed independent reflections; *R*=0.054. Lattice dimensions at 20 °C: *a*=1909.3(7) pm; *b*=1700.4(8) pm; *c*=1932.3(7) pm.

(2) Space group *P1̄*; *Z*=2; 5128 observed independent reflections; *R*=0.034. Lattice dimensions at -50 °C: *a*=1293.4(1) pm; *b*=1632.1(1) pm; *c*=877.8(1) pm; *α*=104.101(7)°; *β*=104.000(8)°; *γ*=70.438(7)°.

(3) Space group *P1̄*; *Z*=1; 2746 observed independent reflections; *R*=0.037. Lattice dimensions at 20 °C: *a*=863.5(1) pm; *b*=894.9(1) pm; *c*=1003.7(1) pm; *α*=96.03(1)°; *β*=92.84(1)°; *γ*=98.62(1)°.

### Zusammenfassung

[Na(15-Krone-5)][NbF<sub>5</sub>(NPPPh<sub>3</sub>)] (1) entsteht aus [NbCl<sub>4</sub>(NPPPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> mit überschüssigem Natriumfluorid in Acetonitril in Gegenwart von 15-Krone-5. Partielle Hydrolyse von (1) führt zu (PPh<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)[NbF<sub>5</sub>(NPPPh<sub>3</sub>)] (2). Nach den Kristallstrukturanalysen bilden beide Phosphaniminatokomplexe Ionenpaare. In den Anionen liegen weitgehend gestreckte Baugruppen Nb=Ñ=PPh<sub>3</sub> vor. [Cs(15-Krone-5)<sub>2</sub>](WOF<sub>5</sub>) (3) erhielten wir durch Hydrolyse bei der Umsetzung von WCl<sub>5</sub>(NPPPh<sub>3</sub>) mit Cesiumfluorid in Acetonitril in Gegenwart von 15-Krone-5. Nach der Kristallstrukturanalyse sind die Cs<sup>+</sup>-Ionen sandwichartig von zwei Kronenethermolekülen koordiniert. Die (WOF<sub>5</sub>)<sup>-</sup>-Ionen sind fehlgeordnet; der Aufbau der Elementarzelle verrät Verwandtschaft mit dem CsCl-Typ und mit dem KOsF<sub>6</sub>-Typ.

\*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zum 60. Geburtstag gewidmet.

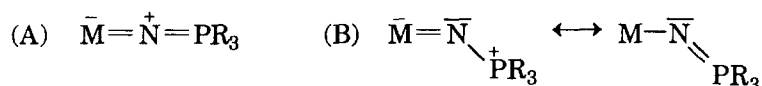
(1) Raumgruppe *Pbca*;  $Z=8$ ; 2253 unabhängige beobachtete Reflexe;  $R=5,4\%$ . Gitterabmessungen bei 20 °C:  $a=1909,3(7)$  pm;  $b=1700,4(8)$  pm;  $c=1932,3(7)$  pm.

(2) Raumgruppe *P1*;  $Z=2$ ; 5128 beobachtete unabhängige Reflexe;  $R=3,4\%$ . Gitterabmessungen bei -50 °C:  $a=1293,4(1)$  pm;  $b=1632,1(1)$  pm;  $c=877,8(1)$  pm;  $\alpha=104,101(7)^\circ$ ;  $\beta=104,000(8)^\circ$ ;  $\gamma=70,438(7)^\circ$ .

(3) Raumgruppe *P1*;  $Z=1$ ; 2746 beobachtete unabhängige Reflexe;  $R=3,7\%$ . Gitterabmessungen bei 20 °C:  $a=863,5(1)$  pm;  $b=894,9(1)$  pm;  $c=1003,7(1)$  pm;  $\alpha=96,03(1)^\circ$ ;  $\beta=92,84(1)^\circ$ ;  $\gamma=98,62(1)^\circ$ .

## 1. Einleitung

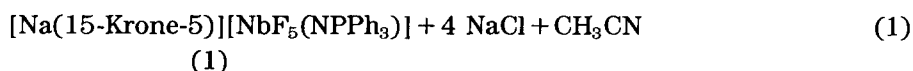
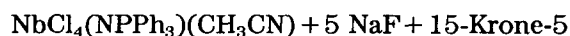
Phosphaniminatokomplexe von Übergangsmetallen enthalten die im freien Zustand nicht beständige Ligandengruppe  $(\bar{N}=\text{PR}_3)^-$  in meist nahezu gestreckter Anordnung MNP, was mit dem Bindungstyp A beschrieben werden kann [1]:



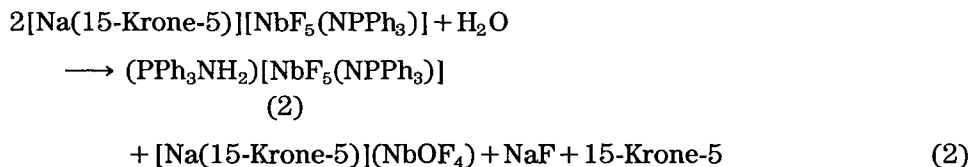
Daneben kennt man auch Beispiele mit MNP-Bindungswinkeln bis 130°, was durch die Formelbilder B wiedergegeben wird [1]. Für beide Typen sind plausible Bindungsvorstellungen entwickelt worden [2, 3]. Die übrigen am Übergangsmetall gebundenen Liganden sind meist Chloratome, während Fluoroderivate seltener untersucht wurden [1]. Beispiele sind  $\text{WF}_4(\text{NPR}_3)_2$  ( $R=\text{CH}_3$  [4];  $R=\text{C}_6\text{H}_5$  [5]) und  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{NbF}_5(\text{NPPH}_3)]$  [6], dessen Kristallstruktur wir hier ebenso wie die des noch nicht beschriebenen  $(\text{PPh}_3\text{NH}_2)[\text{NbF}_5(\text{NPPH}_3)]$  mitteilen. Phosphaniminatokomplexe des Niobs kennt man anhand der kristallographisch charakterisierten Beispiele  $[\text{NbCl}_4(\text{NPPH}_3)]_2$  [7] sowie der kürzlich beschriebenen Cyclopentadienyl-derivate  $(\eta^5\text{-C}_5\text{EtMe}_4)\text{NbCl}_3(\text{NPPH}_3)$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{EtMe}_4)\text{NbCl}_3(\text{NPPH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_2$  [8]. Wir ergänzen unseren Bericht durch die Kristallstrukturanalyse des aus diesem Problemkreis entstandenen Komplexes  $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2](\text{WOF}_5)$ , dessen Struktur Verwandtschaft mit den Strukturtypen von CsCl und von  $\text{K}(\text{OsF}_6)$  aufweist.

## 2. Ergebnisse

In einer vorangegangenen Publikation hatten wir darüber berichtet, wie durch vorsichtigen Ligandenaustausch mittels Natriumfluorid in Acetonitril in Gegenwart von 15-Krone-5 der Phosphaniminatokomplex des Niobs,  $[\text{NbCl}_4(\text{NPPH}_3)]_2$  [7], unter Erhalt der  $\text{Nb}=\text{N}=\text{PPh}_3$ -Gruppe in das Fluoroderivat (1) überführt werden kann [6]:



Wir erhielten nun Einkristalle von (1), so dass eine röntgenographische Strukturanalyse möglich war (s.u.). Durch partielle Hydrolyse eines offenbar nicht vollständig fluorierten Präparats konnten wir neben  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{NbOF}_4]$  auch  $(\text{PPh}_3\text{NH}_2)\text{Cl}$  isolieren [6]. Wir fanden nun bei länger-dauernder Einwirkung von Natriumfluorid gemäss Reaktion (1) bei Anwesenheit von Spuren von Wasser, dass sich zwar wiederum das  $(\text{PPh}_3\text{NH}_2)^+$ -Kation bildete, nunmehr aber mit dem  $[\text{NbF}_5(\text{NPPh}_3)]^-$  als Gegenion:



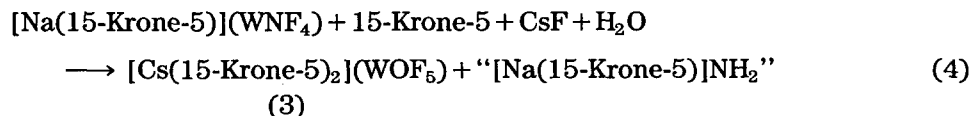
Der Komplex (2) liess sich als blass-ockerfarbene Kristalle isolieren, die nur eine geringe Feuchtigkeitsempfindlichkeit haben.

Im IR-Spektrum von (2) treten die  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen des Kations etwas kürzerwellig bei  $3260$  und  $3203 \text{ cm}^{-1}$  auf als in  $(\text{PPh}_3\text{NH}_2)\text{Cl}$  ( $3050 \text{ cm}^{-1}$  [6]) oder in  $(\text{PPh}_3\text{NH}_2)\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3100 \text{ cm}^{-1}$  [9]). In diesen Beispielen sind beide H-Atome an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, bei (2) ist es nur eines (s.u.). Ähnlich wie im Spektrum von (1) [6] beobachten wir auch bei (2) die charakteristische asymmetrische NbNP-Valenzschwingung [1] als intensives Dublett bei  $1209/1183 \text{ cm}^{-1}$ ; ihre Frequenzlage ist im Einklang mit der kristallographisch gefundenen, nahezu gestreckten Anordnung NbNP. Zum vollständigen IR-Spektrum siehe Lit. 10.

Anders als bei dem Chlorphosphaniminat des Niobs verliefen die entsprechenden Cl/F-Ligandenaustauschreaktionen bei Molybdän und Wolfram [6]. Hier kommt es gemäss Reaktion (3) unter Spaltung der PN-Bindung zur Abspaltung von  $\text{PPh}_3\text{F}_2$  und zur Bildung des Nitrido-Fluorowolframats, das wir allerdings bisher nicht in reiner Form isolieren konnten [6]:



Es gelang uns nun aber, wenigstens das Hydrolyseprodukt des  $(\text{WNF}_4)^-$  in Form von nahezu farblosen, nur wenig feuchtigkeitsempfindlichen Einkristallen zu isolieren, als wir dem Ansatz nach Abtrennung von Triphenyldifluorphosphoran Cesiumfluorid zusetzten:



Das als Begleitprodukt formulierte Amid ist natürlich in Acetonitrillösung nicht beständig und reagiert unter Bildung von uns nicht isolierten Folgeprodukten weiter.

Im IR-Spektrum von (3) beobachten wir die Banden des  $(\text{WOF}_5)^-$ -Ions in sehr guter Übereinstimmung mit denen von  $\text{Cs}(\text{WOF}_5)$  [11], so dass die

TABELLE 1

IR-Spektrum von (3) (ohne Banden des Kronenethers) im Vergleich mit dem des Cs(WOF<sub>5</sub>) [11]

[Cs(15-Krone-5) <sub>2</sub> ](WOF <sub>5</sub> )		Cs(WOF <sub>5</sub> ) [11]		Zuordnung (Rasse)	
cm <sup>-1</sup>	Int. <sup>a</sup>	cm <sup>-1</sup>	Int. <sup>a</sup>		
973	st	987	sst	$\nu$ WO	(A <sub>1</sub> )
672	m	686	s	$\nu_s$ WF <sub>4</sub>	(A <sub>1</sub> )
609	sst	608	sst	$\nu_{as}$ WF <sub>4</sub>	(E)
517	m-st	507	m	$\nu$ WF'	(A <sub>1</sub> )
352	m	329	s	$\delta$ WOF	(E)
282	m-st	286	m	$\delta$ WF <sub>4</sub>	(A <sub>1</sub> )
242	st	242	st	$\delta$ WF <sub>4</sub>	(E)

<sup>a</sup>sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach.

Zuordnung nach der lokalen Symmetrie  $C_{4v}$  in Anlehnung an die Literaturdaten erfolgen kann (Tabelle 1). Die Frequenzverteilung und die Intensitäten der Valenzschwingungen entsprechen der Erwartung, wenn man berücksichtigt, dass die WO-Bindung wegen des hohen  $\pi$ -Anteils der frequenzhöchsten Schwingung bei 973 cm<sup>-1</sup> entspricht, und die hierzu *trans*-ständige W-F'-Bindung infolge des starken *trans*-Einflusses der WO-Gruppe der längstwelligsten WF-Valenzschwingung bei 517 cm<sup>-1</sup> zuzuordnen ist.

### 3. Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen sind in Tabelle 2 enthalten, die Tabellen 3–5 enthalten die Bindungsabstände und -winkel, in den Tabellen 6–8 sind die Atomkoordinaten zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen m.b.H., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55347, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### 3.1. Phosphaniminatokomplexe (1) und (2)

Beide Phosphaniminatokomplexe bilden Ionenpaare, die in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben sind. In dem Kronenetherkomplex (1) kommt das Ionenpaar durch zwei Na···F-Kontakte des durch die fünf O-Atome des Kronenethers koordinierten Natriumions zustande. Dabei entspricht der Abstand Na–F(4) mit 230,1 pm fast genau dem Na–F-Abstand im Natriumfluoridgitter (230,7 pm [19]), während der Abstand Na–F(1) mit 241,8 pm deutlich länger ist, aber noch als bindende Wechselwirkung angesehen werden kann. Abweichend von Erfahrungen, die wir bei verschiedenen Na–Kronenether–Fluorometallaten gemacht haben, wird in diesem Beispiel

TABELLE 2

Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	[Na(15-Krone-5)][NbF <sub>6</sub> (NPPPh <sub>3</sub> )]	(Ph <sub>3</sub> PNH <sub>2</sub> )[NbF <sub>6</sub> (NPPPh <sub>3</sub> )]	[Cs(15-Krone-5) <sub>2</sub> ](WOF <sub>6</sub> )
Gitterkonstanten (pm)	<i>a</i> = 1909,3(7) <i>b</i> = 1700,4(8) <i>c</i> = 1932,3(7)	<i>a</i> = 1293,4(1) <i>b</i> = 1632,1(1) <i>c</i> = 877,8(1) <i>α</i> = 104,101(7)° <i>β</i> = 104,000(8)° <i>γ</i> = 70,438(7)°	<i>a</i> = 863,5(1) <i>b</i> = 894,9(1) <i>c</i> = 1003,7(1) <i>α</i> = 96,03(1)° <i>β</i> = 92,84(1)° <i>γ</i> = 98,62(1)°
Zellvolumen (pm <sup>3</sup> )	6273 × 10 <sup>6</sup>	1667,2 × 10 <sup>6</sup>	761 × 10 <sup>6</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	8	2	1
Dichte (berechnet) (g cm <sup>-3</sup> )	1,46	1,479	1,89
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbca</i>	triklin, <i>Pī</i>	triklin, <i>Pī</i>
Messgerät	Vierkreis-Diffraktometer P3	Vierkreis-Diffraktometer CAD4	Vierkreis-Diffraktometer CAD4
Strahlung	Mo Kα (Graphit-Monochromator)	Mo Kα (Graphit-Monochrom.)	Mo Kα (Graphit-Monochrom.)
Messtemperatur	20 °C	-50 °C	20 °C
Zahl der Reflexe zur Zellparameterberechnung	15	100	21
Messbereich, Messverfahren	1,5° < <i>θ</i> < 25°	2° < <i>θ</i> < 26°	1,5° < <i>θ</i> < 30°
Zahl der			
(a) gemessenen Reflexe	6143	6960	8780
(b) unabhängigen Reflexe	5564	6056	4397
(c) unbeobachteten Reflexe	3291 ( <i>F</i> <sub>0</sub> < 5σ( <i>F</i> <sub>0</sub> ))	928 ( <i>I</i> < 3σ( <i>I</i> ))	1651 ( <i>F</i> <sub>0</sub> < 4σ( <i>F</i> <sub>0</sub> ))
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor <i>μ</i> = 4,9 cm <sup>-1</sup>	Lorentz- und Polarisationsfaktor; empirische Absorptionskorrektur; Extinktionskorrektur <i>μ</i> = 4,94 cm <sup>-1</sup>	Lorentz- und Polarisationsfaktor; empirische Absorptionskorrektur für <i>μ</i> = 51,3 cm <sup>-1</sup>
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden	Patterson-Methoden	Patterson-Methoden

Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen
Restriktionen	Alle H-Atome und C-Atome der Krone mit isotropen Temperaturfaktoren berechnet (C-H 96 pm H-C-H 109,5°) (C-H 96 pm C-C-H und C-C-C 120°)	H-Atome der Krone wurden mit isotropen Temperaturfaktoren berechnet (C-H 96 pm H-C-H 109,5°)
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL [12], PLATON [13], SCHAKAL [15]	SHELXTL [12], PLATON [13], SCHAKAL [15]
Atomformfaktoren	[16], [17]	[16], [17]
$R = \frac{\sum  F_o  -  F_c }{\sum  F_o }$	5,4%	3,7%

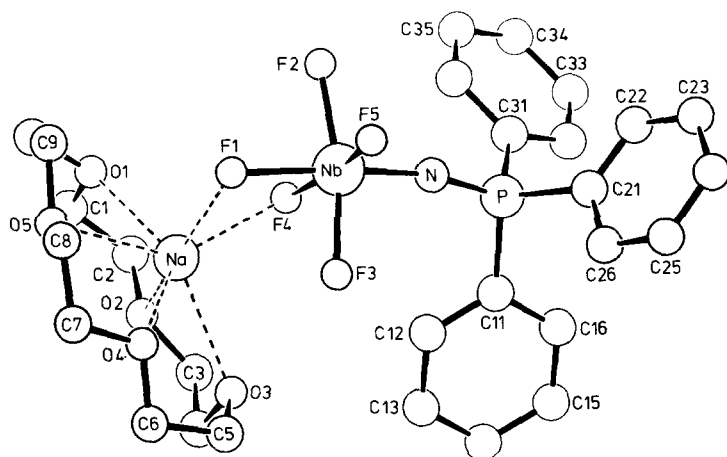


Abb. 1. Ansicht des Ionenpaares  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{NbF}_5(\text{NPPH}_3)]$  (1) in SCHAKAL-Darstellung (ohne H-Atome).

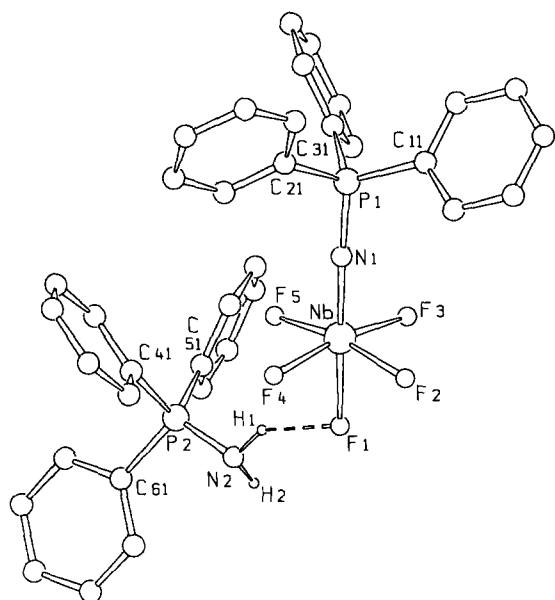


Abb. 2. Ansicht des Ionenpaares  $(\text{PPh}_3\text{NH}_2)[\text{NbF}_5(\text{NPPH}_3)]$  (2) in SCHAKAL-Darstellung (ohne H-Atome an den Kohlenstoffatomen).

die kurze Na–F-Bindung nicht von dem Fluoratom F(1) mit der langen Nb–F-Bindung (201,4 pm) ausgebildet, sondern von einem der äquatorial angeordneten Fluoratomen mit dem kürzeren Nb–F(4)-Abstand von 196,5 pm. Ein Beispiel für den genannten Regelfall bildet das Ionenpaar  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{WF}_5(\equiv\text{NCl})]$  [20], in dem der kurze Na–F-Kontakt von dem F-Atom ausgeht, welches durch den *trans*-Einfluss der  $\text{W}\equiv\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppe den längsten W–F-Abstand einnimmt. Auch in dem Komplex (1) übt die Nb=N=PPh<sub>3</sub>-

TABELLE 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) in  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{NbF}_5(\text{NPPH}_3)]$ 

Nb–N	185,7(7)	Na–O(1)	258,8(8)
Nb–F(1)	201,4(5)	Na–O(2)	245,9(8)
Nb–F(2)	191,4(4)	Na–O(3)	255,8(7)
Nb–F(3)	191,5(5)	Na–O(4)	245,7(8)
Nb–F(4)	196,5(5)	Na–O(5)	252,2(8)
Nb–F(5)	190,4(5)	Na–F(1)	241,8(6)
P–N	158,2(7)	Na–F(4)	230,1(6)
P–C(11)	180,9(6)	C–O	140(1)–144(1)
P–C(21)	180,4(6)	C–C	144(2)–150(2)
P–C(31)	181,5(7)		
F(1)–Nb–F(2)	85,5(2)	O(1)–Na–O(2)	66,5(2)
F(1)–Nb–F(3)	83,0(2)	O(1)–Na–O(3)	133,4(3)
F(1)–Nb–F(4)	79,6(2)	O(1)–Na–O(4)	128,7(3)
F(1)–Nb–F(5)	89,6(2)	O(1)–Na–O(5)	64,0(2)
F(2)–Nb–F(3)	168,5(2)	O(2)–Na–O(3)	67,0(2)
F(2)–Nb–F(4)	90,0(2)	O(2)–Na–O(4)	110,5(2)
F(2)–Nb–F(5)	88,0(2)	O(2)–Na–O(5)	103,6(3)
F(3)–Nb–F(4)	88,9(2)	O(3)–Na–O(4)	68,4(2)
F(3)–Nb–F(5)	90,8(2)	O(3)–Na–O(5)	127,4(3)
F(4)–Nb–F(5)	169,1(2)	O(4)–Na–O(5)	67,8(2)
N–Nb–F(1)	170,9(3)		
N–Nb–F(2)	96,6(3)	F(1)–Na–O(1)	104,2(2)
N–Nb–F(3)	94,9(3)	F(1)–Na–O(2)	160,7(2)
N–Nb–F(4)	91,5(3)	F(1)–Na–O(3)	120,5(2)
N–Nb–F(5)	99,3(3)	F(1)–Na–O(4)	88,6(2)
Nb–N–P	165,9(5)	F(1)–Na–O(5)	85,9(3)
Nb–F(1)–Na	99,8(2)	F(4)–Na–O(1)	93,5(2)
Nb–F(4)–Na	105,4(2)	F(4)–Na–O(2)	97,6(3)
N–P–C(11)	112,1(3)	F(4)–Na–O(3)	93,8(2)
N–P–C(21)	110,7(3)	F(4)–Na–O(4)	135,7(2)
N–P–C(31)	111,5(3)	F(4)–Na–O(5)	138,4(3)
C(11)–P–C(21)	107,0(3)	F(1)–Na–F(4)	65,3(2)
C(11)–P–C(31)	107,4(3)		
C(21)–P–C(31)	108,0(3)		

Gruppe einen starken *trans*-Einfluss aus, den man an der Differenz der Nb–F-Bindungslängen Nb–F<sub>ax</sub> mit 201,4 pm und Nb–F<sub>äq</sub> mit im Mittel 191,1 pm für die äquatorial angeordneten F-Atome mit terminalem Charakter erkennt. Die gegenüber diesem Mittelwert etwas längere Bindung Nb–F(4) lässt sich durch den Bindungskontakt zum Natriumion verstehen.

In dem Komplex (2) kommt das Ionenpaar durch eine N–H···F-Wasserstoffbrückenbindung zustande, die von dem in *trans*-Position zur Phosphaniminogruppe angeordneten Fluoratom F(1) ausgeht (Abb. 2). Dieses unterliegt damit sowohl dem bindungslockernden *trans*-Einfluss der Nb=N=PPh<sub>3</sub>-Gruppe, als auch dem der Brückenbindung, weshalb dieser Nb–F-Abstand mit 203,5 pm besonders gross ist. Damit entspricht er etwa den Nb–F–Nb-Brückenbindungslängen im (NbF<sub>5</sub>)<sub>4</sub> mit 206 pm [21]. Die



TABELLE 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) in  $(\text{Ph}_3\text{PNH}_2)[\text{NbF}_5(\text{NPPH}_3)]$ 

Nb–N(1)	184,6(3)	P(2)–N(2)	161,7(3)
Nb–F(1)	203,5(2)	P(2)–C(41)	178,6(4)
Nb–F(2)	190,8(3)	P(2)–C(51)	178,9(3)
Nb–F(3)	192,1(3)	P(2)–C(61)	179,1(3)
Nb–F(4)	190,6(2)	N(2)–H(1)	96(5)
Nb–F(5)	191,8(2)	N(2)–H(2)	86(6)
P(1)–N(1)	157,9(3)	H(1)···F(1)	196(5)
P(1)–C(11)	179,7(3)	N(2)···F(1)	281,0(3)
P(1)–C(21)	180,4(4)		
P(1)–C(31)	179,5(3)		
F(1)–Nb–F(2)	84,61(9)	N(2)–H(1)···F(1)	147(3)
F(1)–Nb–F(3)	82,78(9)	N(1)–P(1)–C(11)	112,2(1)
F(1)–Nb–F(4)	85,6(1)	N(1)–P(1)–C(21)	110,0(1)
F(1)–Nb–F(5)	82,4(1)	N(1)–P(1)–C(31)	111,9(2)
F(2)–Nb–F(3)	89,66(9)	C(11)–P(1)–C(21)	107,3(2)
F(2)–Nb–F(4)	89,06(9)	C(11)–P(1)–C(31)	108,8(1)
F(2)–Nb–F(5)	166,9(1)	C(21)–P(1)–C(31)	106,6(1)
F(3)–Nb–F(4)	168,4(1)	P(2)–N(2)–H(1)	116(3)
F(3)–Nb–F(5)	89,29(9)	P(2)–N(2)–H(2)	114(4)
F(4)–Nb–F(5)	89,3(1)	H(1)–N(2)–H(2)	110(4)
N(1)–Nb–F(1)	177,1(1)	N(2)–P(2)–C(41)	107,9(2)
N(1)–Nb–F(2)	96,9(2)	N(2)–P(2)–C(51)	114,9(1)
N(1)–Nb–F(3)	94,7(2)	N(2)–P(2)–C(61)	107,4(1)
N(1)–Nb–F(4)	96,9(1)	C(41)–P(2)–C(51)	110,4(1)
N(1)–Nb–F(5)	96,2(2)	C(41)–P(2)–C(61)	108,0(1)
Nb–N(1)–P(1)	169,9(2)	C(51)–P(2)–C(61)	108,1(1)

äquatorial angeordneten Fluoratome F(2–5) sind in diesem Fall sämtlich terminal, so dass ihre Nb–F-Bindungslängen fast gleich lang sind (190,8–192,1 pm). Insgesamt nehmen die Nb–F-Abstände in den Ionenpaaren (1) und (2) eine Zwischenstellung ein zwischen den terminalen Nb–F-Abständen im  $(\text{NbF}_5)_4$  mit 177 pm [21] und im  $\text{K}(\text{NbF}_6)$  mit 214 pm [22].

Die durch die Gruppierung N(2)–H(1)···F(1) gebildete Wasserstoffbrückenbindung mit einem Bindungswinkel von 147(3)° und einem N···F-Abstand von 281,0(3) pm kann als relativ starke Wasserstoffbrückenbindung angesehen werden, legt man hierfür die N···F-Abstände in Ammoniumfluorometallaten zugrunde. In diesen werden je nach Stärke der Brückenbindung N···F-Abstände von 264 bis 324 pm gefunden [23].

Die Phosphaniminatogruppierung Nb=N=PPh<sub>3</sub> hat in beiden Komplexen (1) und (2) mit NbNP-Bindungswinkeln von 165,9° bzw. von 169,9° nahezu gestreckte Anordnung, so dass sie wie auch in den anderen bisher beschriebenen Phosphaniminatokomplexen des Niobs [7, 8] dem eingangs genannten Bindungstyp (A) entspricht.

Das  $(\text{PPh}_3\text{NH}_2)^+$ -Ion in der Struktur von (2) weist im Vergleich zu den Strukturen anderer Salze mit diesem Kation [6, 9, 24, 25] keine Besonderheiten auf. Die PN-Bindungslänge entspricht mit 161,7 pm etwa dem Erwartungswert

TABELLE 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) in  $[\text{Cs}(\text{15-Krone-5})_2]\text{WOF}_5$  (3)

Cs–O(1)	310,1(4)	O(1)–Cs–O(2)	53,1(1)
Cs–O(2)	325,1(3)	O(1)–Cs–O(3)	104,7(1)
Cs–O(3)	308,5(4)	O(1)–Cs–O(4)	103,0(1)
Cs–O(4)	310,6(4)	O(1)–Cs–O(5)	54,5(1)
Cs–O(5)	319,8(4)	O(2)–Cs–O(3)	53,1(1)
		O(2)–Cs–O(4)	83,3(1)
C(1)–O(1)	141,2(6)	O(2)–Cs–O(5)	74,8(1)
C(2)–O(2)	144,7(7)	O(3)–Cs–O(4)	55,8(1)
C(3)–O(2)	140,4(8)	O(3)–Cs–O(5)	93,7(1)
C(4)–O(3)	140,3(7)	O(4)–Cs–O(5)	54,6(1)
C(5)–O(3)	146,0(7)		
C(6)–O(4)	138,5(9)	O(1)–Cs–O(2')	126,9(1)
C(7)–O(4)	144,7(10)	O(1)–Cs–O(3')	75,4(1)
C(8)–O(5)	143,6(8)	O(1)–Cs–O(4')	77,0(1)
C(9)–O(5)	142,1(8)	O(1)–Cs–O(5')	125,5(1)
C(10)–O(1)	138,5(9)	O(2)–Cs–O(3')	126,9(1)
C–C	140,5–147,7(10)	O(2)–Cs–O(4')	96,7(1)
		O(2)–Cs–O(5')	105,2(1)
		O(3)–Cs–O(4')	124,2(1)
		O(3)–Cs–O(5')	86,3(1)
		O(4)–Cs–O(5')	125,5(1)

einer P=N-Doppelbindung, wie er auch in den bekannten Beispielen mit Beträgen von 159(1) bis 164,4(8) pm [6, 9, 24, 25] gefunden wurde.

### 3.2. $[\text{Cs}(\text{15-Krone-5})_2](\text{WOF}_5)$ (3)

Die Struktur dieser Verbindung weist bezüglich der Atomlagen des Cesiumions und der fehlgeordneten  $(\text{WOF}_5)^-$ -Ionen Verwandtschaft zum Cesiumchlorid-Typ wie auch zum  $\text{K}(\text{OsF}_6)$ -Typ [26] auf (Abb. 3). In diesem Strukturtyp kristallisiert auch das Hexafluorometallat  $\text{Ba}(\text{SnF}_6)$ , welches zugleich das erste Beispiel darstellt, an dem der  $\text{K}(\text{OsF}_6)$ -Typ durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verifiziert wurde [27].

In der Struktur von (3) ist das Cesiumion sandwichartig und zentrosymmetrisch von je fünf O-Atomen der beiden Kronenethermoleküle umgeben (Symmetrie  $D_{5d}$ ). Eine solche Anordnung wurde bisher anhand des Rubidiumkomplexes  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]^+\text{Na}^-$  [28] und des Bariumkomplexes  $[\text{Ba}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [29] beschrieben. Die Cs–O-Abstände in (3) bewegen sich in den Grenzen von 308,5–325,1 pm; ihr Mittelwert von 315,8 pm ist gegenüber  $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2]^+\text{Cs}^-$  mit einem mittleren Cs–O-Abstand von 331 ppm und Koordinationszahl 12 am Cesiumkation [30] wegen der geringeren Koordinationszahl entsprechend kürzer.

Das  $\text{WOF}_5^-$ -Ion ist fehlgeordnet, so dass keine Unterscheidung zwischen F- und O-Atomlagen möglich ist. Der mittlere W–Ligand-Abstand ist aber mit 182,1 pm fast genauso gross wie im Anion von  $\text{AsPh}_4(\text{WOF}_5)$  (184,2

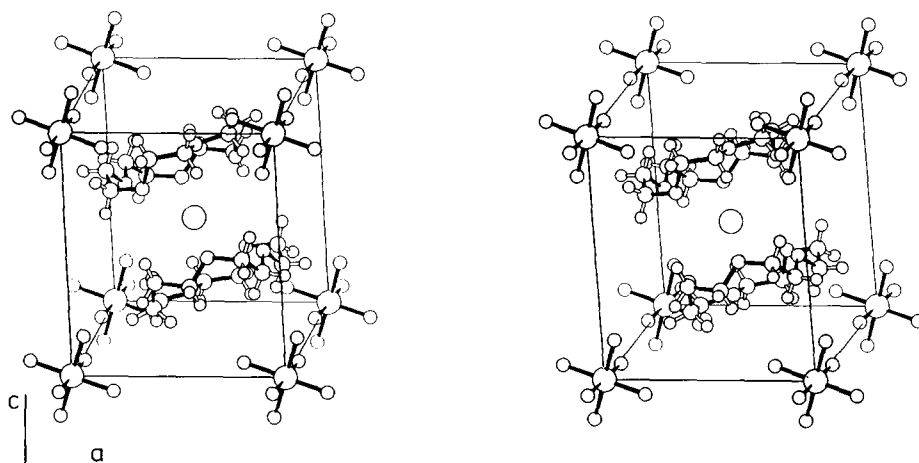


Abb. 3. Wiedergabe der Elementarzelle von  $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2](\text{WOF}_5)$ .

pm [31]). Letzteres kristallisiert in der Raumgruppe  $P4/n$  mit nur ein-dimensionaler Fehlordnung entlang der  $c$ -Achse [31].

#### 4. Experimenteller Teil

$[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{NbF}_5(\text{NPPh}_3)]$  (1) erhielten wir wie beschrieben [6] aus  $\text{NbCl}_4(\text{NPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})$  und überschüssigem  $\text{NaF}$  in trockenem Acetonitril in Gegenwart von 15-Krone-5 (1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan, Firma Merck).  $\text{WCl}_5(\text{NPPh}_3)$  wurde nach Lit. 32 aus Wolframhexachlorid und  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3$  hergestellt. Cesiumfluorid war ein Präparat der Metallgesellschaft, Frankfurt/Main, (Reinheit 99,8%). Die IR-Spektren wurden mittels des Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, CsBr- bzw. Polyethylenscheiben, Nujol-Verreibungen.

$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH}_2][\text{NbF}_5\{\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$  (2): wir erhielten diese Verbindung durch unbeabsichtigtes Einschleppen von Feuchtigkeit in einer Ausbeute von 9,6%. Durch Zugabe der stöchiometrischen Menge Wasser lässt sich die Ausbeute steigern. 3,0 g  $\text{NbCl}_4(\text{NPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})$  (5,6 mmol) werden zusammen mit 1,1 ml 15-Krone-5 (5,5 mmol) und 2,8 g  $\text{NaF}$  (67 mmol) mehrere Tage in 60 ml Acetonitril am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und die Lösung auf 30 ml eingengt. Aus der braunen Lösung kristallisiert beim Ruhigstellen bei Raumtemperatur eine geringe Menge schwach ockerfarbener Kristalle (2), die man filtriert, mit wenig kaltem Acetonitril wäscht und i. Vak. trocknet.

Analysen: Gef. C, 58,08%; H, 4,08%; N, 2,98%;

Ber. C, 58,23%; H, 4,34%; N, 3,77%.

$[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2](\text{WOF}_5)$  (3): auch diese Verbindung entstand durch ungewolltes Eintragen von Feuchtigkeit bei Versuchen zur Synthese von  $\text{WF}_5(\text{NPPh}_3)$  aus  $\text{WCl}_5(\text{NPPh}_3)$  und  $\text{NaF}$  bzw.  $\text{CsF}$  bei Gegenwart von 15-

TABELLE 6

Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor<sup>a</sup> bei 20 °C für [Na(15-Krone-5)][NbF<sub>5</sub>(NPPPh<sub>3</sub>)] (1)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Nb	0,11735(4)	0,27066(5)	0,13639(4)	0,0316(2)
P	0,2163(1)	0,4301(2)	0,1807(1)	0,0307(8)
F1	0,0535(3)	0,1942(3)	0,0879(3)	0,062(2)
F2	0,0455(2)	0,2763(3)	0,2054(2)	0,053(2)
F3	0,1775(3)	0,2490(3)	0,0594(2)	0,061(2)
F4	0,0638(3)	0,3430(3)	0,0773(3)	0,055(2)
F5	0,1573(3)	0,1859(3)	0,1872(3)	0,058(2)
N	0,1715(4)	0,3526(4)	0,1706(3)	0,034(3)
C11	0,2487(3)	0,4683(3)	0,0995(3)	0,029(3)
C12	0,2219(3)	0,4381(3)	0,0377(3)	0,039(4)
C13	0,2452(3)	0,4678(3)	-0,0255(3)	0,045(4)
C14	0,2952(3)	0,5276(3)	-0,0271(3)	0,042(4)
C15	0,3219(3)	0,5577(3)	0,0346(3)	0,049(4)
C16	0,2987(3)	0,5281(3)	0,0979(3)	0,044(4)
C21	0,2916(3)	0,4110(3)	0,2346(3)	0,029(3)
C22	0,2906(3)	0,4276(3)	0,3053(3)	0,049(4)
C23	0,3455(3)	0,4026(3)	0,3475(3)	0,052(4)
C24	0,4015(3)	0,3610(3)	0,3190(3)	0,047(4)
C25	0,4025(3)	0,3444(3)	0,2483(3)	0,054(4)
C26	0,3476(3)	0,3694(3)	0,2061(3)	0,046(4)
C31	0,1653(3)	0,5074(4)	0,2214(3)	0,035(4)
C32	0,1935(3)	0,5811(4)	0,2367(3)	0,051(5)
C33	0,1516(3)	0,6388(4)	0,2671(3)	0,076(6)
C34	0,0816(3)	0,6227(4)	0,2823(3)	0,068(6)
C35	0,0535(3)	0,5490(4)	0,2670(3)	0,067(5)
C36	0,0953(3)	0,4914(4)	0,2366(3)	0,045(4)
O1	-0,1022(4)	0,3086(4)	-0,0015(3)	0,068(3)
O2	-0,0076(3)	0,3779(4)	-0,0913(3)	0,063(3)
O3	0,1268(3)	0,3168(4)	-0,0941(3)	0,063(3)
O4	0,0778(3)	0,1608(4)	-0,0842(3)	0,057(3)
O5	-0,0611(4)	0,1631(4)	-0,0415(3)	0,067(3)
C1	-0,1210(6)	0,3683(7)	-0,0488(6)	0,078(4) <sup>b</sup>
C2	-0,0621(6)	0,4204(7)	-0,0576(6)	0,079(4) <sup>b</sup>
C3	0,0517(5)	0,4224(7)	-0,1132(6)	0,074(4) <sup>b</sup>
C4	0,1005(5)	0,3693(6)	-0,1463(6)	0,066(3) <sup>b</sup>
C5	0,1644(6)	0,2499(7)	-0,1196(6)	0,075(4) <sup>b</sup>
C6	0,1177(6)	0,1844(6)	-0,1430(6)	0,071(3) <sup>b</sup>
C7	0,0303(5)	0,0977(7)	-0,0969(6)	0,066(4) <sup>b</sup>
C8	-0,0206(6)	0,0935(7)	-0,0396(6)	0,071(4) <sup>b</sup>
C9	-0,1077(6)	0,1720(7)	0,0164(7)	0,081(4) <sup>b</sup>
C10	-0,1483(6)	0,2444(7)	0,0026(6)	0,092(4) <sup>b</sup>
Na	0,0278(2)	0,2687(2)	-0,0156(2)	0,047(1)

<sup>a</sup>*U*<sub>eq</sub> in Å<sup>2</sup>, berechnet nach Lit. 18, bezogen auf den Temperaturfaktor exp(-8π<sup>2</sup>*U*<sub>eq</sub> sin<sup>2</sup>θ/λ<sup>2</sup>).

<sup>b</sup>Isotrop verfeinert.

TABELLE 7

Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor<sup>a</sup> bei -50 °C für [Ph<sub>3</sub>PNH<sub>2</sub>][NbF<sub>5</sub>(NPPPh<sub>3</sub>)] (2)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
Nb	0,14340(2)	0,19062(2)	0,14390(3)	1,895(5)
P1	0,27047(6)	0,34160(5)	0,37951(9)	1,99(2)
P2	0,23411(6)	-0,12505(5)	0,22218(9)	1,91(2)
F1	0,0596(2)	0,1010(1)	0,0293(3)	3,73(5)
F2	0,0551(2)	0,2568(1)	-0,0185(2)	3,68(5)
F3	0,0223(2)	0,2370(1)	0,2609(2)	3,39(5)
F4	0,2481(2)	0,1276(1)	0,0049(3)	3,96(5)
F5	0,2149(2)	0,1046(1)	0,2805(3)	3,90(5)
N1	0,2167(2)	0,2723(2)	0,2570(3)	2,65(6)
N2	0,1461(2)	-0,0733(2)	0,0868(3)	2,55(6)
C11	0,1907(3)	0,4535(2)	0,3609(4)	2,34(7)
C12	0,1427(3)	0,4718(3)	0,2080(4)	3,73(9)
C13	0,0837(3)	0,5578(3)	0,1888(5)	4,3(1)
C14	0,0715(3)	0,6246(2)	0,3177(6)	4,2(1)
C15	0,1171(4)	0,6070(3)	0,4686(6)	5,2(1)
C16	0,1771(4)	0,5209(3)	0,4895(5)	4,2(1)
C21	0,4082(3)	0,3258(2)	0,3443(3)	2,34(7)
C22	0,4743(3)	0,2396(2)	0,3030(4)	3,03(8)
C23	0,5821(3)	0,2239(3)	0,2796(5)	4,1(1)
C24	0,6224(3)	0,2938(3)	0,2936(5)	4,7(1)
C25	0,5577(3)	0,3783(3)	0,3307(6)	5,0(1)
C26	0,4507(3)	0,3951(2)	0,3578(5)	3,80(9)
C31	0,2865(3)	0,3286(2)	0,5820(4)	2,38(7)
C32	0,3736(3)	0,3469(2)	0,6980(4)	3,22(8)
C33	0,3857(4)	0,3327(3)	0,8526(4)	3,9(1)
C34	0,3099(4)	0,3021(3)	0,8897(4)	4,2(1)
C35	0,2221(3)	0,2844(3)	0,7751(5)	4,6(1)
C36	0,2093(3)	0,2980(3)	0,6199(4)	3,66(9)
C41	0,3636(2)	-0,1030(2)	0,2431(4)	2,28(6)
C42	0,4414(3)	-0,1108(2)	0,3837(4)	2,93(8)
C43	0,5462(3)	-0,1021(3)	0,3919(5)	3,9(1)
C44	0,5726(3)	-0,0875(3)	0,2604(6)	4,8(1)
C45	0,4957(3)	-0,0793(3)	0,1216(5)	4,9(1)
C46	0,3904(3)	-0,0862(3)	0,1123(4)	3,72(8)
C51	0,1910(2)	-0,0986(2)	0,4117(4)	2,13(6)
C52	0,1971(3)	-0,0193(2)	0,5118(4)	3,04(8)
C53	0,1540(3)	0,0052(3)	0,6530(4)	3,77(9)
C54	0,1046(3)	-0,0480(3)	0,6904(4)	3,83(9)
C55	0,0962(3)	-0,1258(3)	0,5907(4)	4,06(9)
C56	0,1409(3)	-0,1517(2)	0,4509(4)	3,28(8)
C61	0,2549(2)	-0,2409(2)	0,1497(4)	2,20(6)
C62	0,3317(3)	-0,3007(2)	0,2410(5)	3,64(9)
C63	0,3518(4)	-0,3903(3)	0,1832(6)	4,8(1)
C64	0,2951(4)	-0,4205(2)	0,0379(6)	4,7(1)
C65	0,2168(4)	-0,3613(3)	-0,0506(5)	4,4(1)
C66	0,1972(3)	-0,2716(2)	0,0039(4)	3,20(8)

<sup>a</sup>*B*-Werte in Å<sup>2</sup>, sie sind definiert gemäss

$$(4/3)\{(a^*)^2B_{11} + (b^*)^2B_{22} + (c^*)^2B_{33} + ab \cos \gamma B_{12} + ac \cos \beta B_{13} + bc \cos \alpha B_{23}\}$$

TABELLE 8

Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor<sup>a</sup> bei 20 °C für [Cs(15-Krone-5)<sub>2</sub>](WOF<sub>5</sub>) (3)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
W	0,0	1,0	0,0	0,0573(1)
Cs	0,5	0,5	0,5	0,0540(2)
F1	0,0228(5)	0,8020(4)	0,0061(4)	0,122(2)
F2	0,0722(5)	1,0428(4)	0,1764(3)	0,129(2)
F3	0,2004(4)	1,0430(4)	-0,0472(4)	0,137(2)
O1	0,6914(5)	0,3006(4)	0,3219(3)	0,066(2)
O2	0,4612(5)	0,4248(4)	0,1750(3)	0,076(2)
O3	0,3291(4)	0,6705(4)	0,3010(3)	0,071(2)
O4	0,6229(6)	0,8269(4)	0,4350(4)	0,082(2)
O5	0,8392(4)	0,6110(4)	0,3989(4)	0,076(2)
C1	0,6443(8)	0,2535(6)	0,1854(6)	0,077(3)
C2	0,4790(9)	0,2658(6)	0,1632(5)	0,081(3)
C3	0,3102(8)	0,4548(8)	0,1404(5)	0,086(3)
C4	0,3143(8)	0,6212(8)	0,1629(6)	0,094(3)
C5	0,374(1)	0,8348(7)	0,3323(7)	0,097(3)
C6	0,545(1)	0,8850(7)	0,3330(7)	0,099(4)
C7	0,792(1)	0,8612(7)	0,4405(8)	0,110(4)
C8	0,8635(8)	0,7602(8)	0,3557(9)	0,112(4)
C9	0,9036(7)	0,5037(8)	0,3123(6)	0,091(3)
C10	0,8512(9)	0,3496(8)	0,3462(6)	0,093(3)

<sup>a</sup>Definitionen siehe Tabelle 6.

Krone-5 in Acetonitril. Bei einem dieser Versuche wurden 13,26 g WCl<sub>6</sub> (33,44 mmol) und 11,67 g Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>3</sub> (33,44 mmol) in 60 ml Acetonitril 1,5 h am Rückfluss erwärmt und anschliessend durch Abdestillieren von 25 ml die Hauptmenge des entstandenen Trimethylchlorsilans entfernt. Dann wurde mit 14,3 g NaF (340 mmol) und 6,4 ml 15-Krone-5 (32,5 mmol) versetzt und 4 d am Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Filtrat 2 d bei 5 °C ruhig gestellt. Es bildeten sich 1,8 g weisse Kristalle (PPh<sub>3</sub>F<sub>2</sub>), die abfiltriert werden. Anschliessend versetzt man mit 1,0 g CsF, erhitzt erneut 1 d am Rückfluss, filtriert nach dem Abkühlen und stellt bei Raumtemperatur ruhig. Nach 24 h haben sich 1,0 g hellockerfarbene Kristalle (3) gebildet, die man filtriert, mit wenig kaltem Acetonitril wäscht und i.Vak. trocknet.

Analysen: Gef. C, 28,22%; H, 4,42%; F, 11,40%;

Ber. C, 27,67%; H, 4,64%; F, 10,94%.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung. Herrn Prof. Dr. D. Babel wissen wir Dank für anregende Diskussionen.

**Literatur**

- 1 K. Dehnicke und J. Strähle, *Polyhedron*, 8 (1989) 707.
- 2 F. L. Philipps und A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1448.
- 3 N. Mronga, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 502 (1983) 35.
- 4 H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, U. Scholz, R. Herbst, E. Egert und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, 41 (1986) 1509.
- 5 H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, P. G. Jones und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1309.
- 6 F. Weller, D. Nußhär, K. Dehnicke, F. Gingl und J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, 602 (1991) 7.
- 7 H. Bezler und J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 1199.
- 8 I. Leichtweis, H. W. Roesky, M. Noltemeyer und H.-G. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 425.
- 9 M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, C. P. Warrens und J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1043.
- 10 D. Nußhär, *Dissertation*, Universität Marburg, in Vorbereitung.
- 11 A. Beuter und W. Sawodny, *Z. anorg. allg. Chem.*, 427 (1976) 37.
- 12 G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1989.
- 13 A. L. Spek, *PLATON-89*, University of Utrecht, 1989.
- 14 *MoLEN, An Interactive Structure Solution Procedure*, ENRAF-NONIUS, Delft, Niederlande, 1990.
- 15 E. Keller, *SCHAKAL-86, A FORTRAN-Program for the Graphical Representation of Molecules and Crystallographic Models*, Freiburg, 1986.
- 16 D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1986) 321.
- 17 D. T. Cromer und J. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 18 W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.
- 19 A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, 1984.
- 20 A. Görge, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 117.
- 21 A. J. Edwards, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3714.
- 22 H. Bode und H. v. Döhren, *Acta Crystallogr.*, 11 (1958) 80.
- 23 W. Massa und D. Babel, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 275.
- 24 C. J. Barner, T. J. Collins, B. E. Mapes und B. D. Santarsiero, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4323.
- 25 M. B. Hursthouse, R. L. Short, P. F. Kelly und J. D. Woollins, *Acta Crystallogr.*, 44 (1988) 1731.
- 26 M. A. Hepworth, K. H. Jack und G. J. Westland, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 79.
- 27 S. Becker, G. Benner und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 591 (1990) 7.
- 28 S. B. Dawes, D. L. Ward, O. Fussa-Rydel, R.-H. Huang und J. L. Dye, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2132.
- 29 J. Feneau-Dupont, E. Arte, J. P. Declercq, G. Germain und M. van Meerssche, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 35 (1979) 1217.
- 30 R. H. Huang, D. L. Ward, M. E. Kuchenmeister und J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5561.
- 31 W. Massa, S. Hermann und K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 493 (1982) 33.
- 32 K. Hösler, *Dissertation*, Universität Marburg, 1989.