

# Die Ligandeneigenschaften der Komplexe $\text{LMO}_3$ ( $\text{M} = \text{Mo(VI)}, \text{W(VI)}$ , $\text{L} = \text{cyclisches Triamin}$ ). Die Kristallstrukturen von $[(\text{LMO}_3)_4\text{Co}][\text{BPh}_4]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , $(\text{LMO}_3)_4\text{Fe}[\text{BPh}_4]_3 \cdot \text{NaBPh}_4$ , $[\text{LWO}_3\text{BPh}_3]$ und $[(\text{LWO}_3)_2\text{BPh}_2][\text{BPh}_4]$

The Ligating Properties of  $\text{LMO}_3$ -Complexes

( $\text{M} = \text{Mo(VI)}, \text{W(VI)}$ ,  $\text{L} = \text{Cyclic Triamine}$ ). The Crystal Structures of

$[(\text{LMO}_3)_4\text{Co}][\text{BPh}_4]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $[(\text{LMO}_3)_4\text{Fe}][\text{BPh}_4]_3 \cdot \text{NaBPh}_4$ ,  $[\text{LWO}_3\text{BPh}_3]$

and  $[(\text{LWO}_3)_2\text{BPh}_2][\text{BPh}_4]$

Peter Schreiber und Karl Wieghardt\*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Ruhr-Universität, D-4630 Bochum

Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-6900 Heidelberg

Herrn Prof. Dr. Dirk Reinen zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 619–628 (1990); eingegangen am 30. Oktober 1989

*cis*-Trioxomolybdenum(VI) Complexes, *cis*-Trioxotungsten(VI) Complexes, Synthesis, X-Ray

The reactivity of  $\text{LMO}_3$  and  $\text{L'MO}_3$  complexes as ligands has been investigated ( $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ , 1,4,7-triazacyclononane;  $\text{L}' = \text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3$ , N,N',N''-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane;  $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$ ).

The crystal structures of  $[(\text{L'MO}_3)_4\text{Co}^{\text{II}}][\text{BPh}_4]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**) and  $[(\text{L'MO}_3)_4\text{Fe}^{\text{III}}][\text{BPh}_4]_3 \cdot \text{Na}[\text{BPh}_4]$  (**2**) have been determined by X-ray crystallography. Both the  $\text{Co}^{\text{II}}$  and  $\text{Fe}^{\text{III}}$  centers are in a tetrahedral environment of four oxygen atoms which are connected to  $\text{L'MO}_3$  fragments. The reaction of  $\text{LMO}_3$  complexes ( $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$ ) in aqueous solution with tetraphenylborate( $1^-$ ) anions yields  $\text{LMO}_3\text{BPh}_3$  or  $[(\text{LMO}_3)_2\text{BPh}_3][\text{BPh}_4]$  complexes and benzene. The crystal structures of  $\text{LWO}_3\text{BPh}_3$  (**3**) and  $[(\text{LWO}_3)_2\text{BPh}_2][\text{BPh}_4]$  (**4**) have been determined.

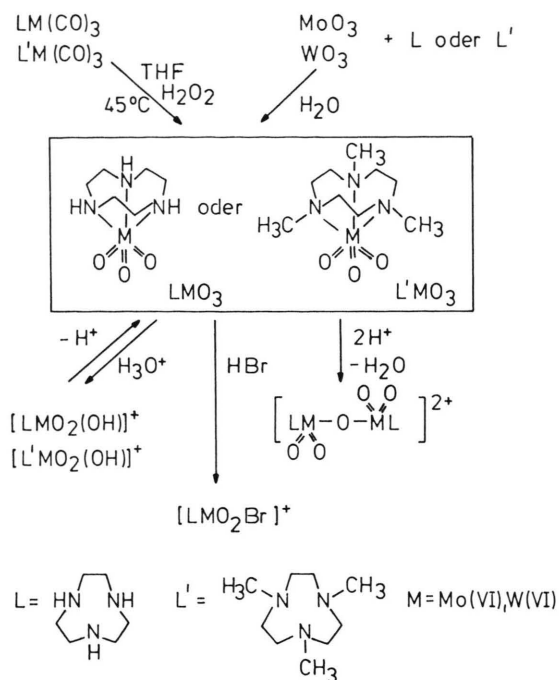
Die Koordinationschemie von monomeren, oktaedrischen Komplexen des Molybdän(VI) und Wolfram(VI), die eine oder zwei terminale Oxo-Gruppen enthalten, ist recht gut bekannt [1–3]. Die Reaktivität dieser Oxogruppen ist in den letzten Jahren erneut intensiv untersucht worden, weil molybdän- oder – weniger gut belegt – wolframhaltige Metalloproteine eine Reihe verschiedener Oxotransferreaktionen mit kleinen anorganischen Substraten ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  in der Nitratreduktase bzw. Sulfitoxidase) durchführen [4].

In Lösung stabile oktaedrische  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ - und  $\text{W}^{\text{VI}}$ -Komplexe mit drei *cis*-ständigen terminalen Oxo-Gruppen sind nun kürzlich von uns beschrieben worden [5–7]. Wir haben die Basizität und die nucleophilen Eigenschaften der Oxogruppen untersucht. Die wasserlöslichen, farblosen Neutralkom-

plexe  $\text{LMO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L'MO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$  und  $\text{L} = 1,4,7\text{-Triazacyclononan}$ ,  $\text{L}' = \text{N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan}$ ) sind kristalline Verbindungen, die in guten Ausbeuten durch vollständige oxidative Decarbonylierung der entsprechenden  $\text{LM}(\text{CO})_3$ - und  $\text{L'M}(\text{CO})_3$ -Komplexe mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in THF oder durch Umsetzung der Liganden mit  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{WO}_3$  in wäßriger Lösung erhältlich sind (Schema I) [5–7]. Im Gegensatz zu den bekannten Verbindungen (dien) $\text{MoO}_3$  [8] und (dien) $\text{WO}_3$  [9] (dien = Diethylentriamin), die nur im festen Zustand beständig sind, dissoziieren die cyclischen Aminliganden in saurer wäßriger Lösung von  $\text{LMO}_3$  und  $\text{L'MO}_3$  nicht. Es ist daher möglich, die Reaktivität der  $\text{MO}_3$ -Struktureinheit in Lösung zu studieren.

In nicht-kordinierenden wäßrigen Säuren ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) wird zunächst eine ( $\text{M}=\text{O}$ )-Gruppe protoniert.  $[\text{L'WO}_2(\text{OH})]\text{Br}$  konnte z. B. kristallin erhalten und strukturanalytisch charakterisiert werden [10]. In stärker saurer Lösung bilden sich die zweikernigen Komplexe mit  $\mu$ -Oxo-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Wieghardt.

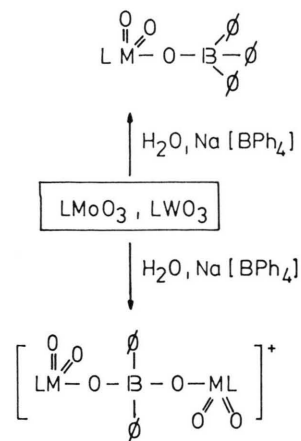


bis[*cis*-dioxometall(VI)]<sup>2+</sup>-Gerüst. In konz. HBr entsteht aus  $\text{LWO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  dagegen  $[\text{LWO}_2\text{Br}]\text{Br}$ , das ebenfalls röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde [10]. Diese Reaktionen demonstrieren die Basizität des *cis*-Trioxometall(VI)-Fragments.

In einer früheren Arbeit [7] hatten wir auch gezeigt, daß die *cis*-Trioxometall(VI)-Gruppe nucleophile Eigenschaften besitzt.  $\text{LMO}_3$ - und  $\text{L'MO}_3$ -Komplexe reagieren nämlich in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie Methanol (nicht aber  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit zwei- und dreiwertigen Übergangsmetallkationen ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) zu den großen Kationen  $[(\text{LMO}_3)_4\text{Co}^{\text{II}}]^{2+}$  und  $[(\text{LMO}_3)_4\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+}$ , d.h. die Neutralkomplexe können als Liganden fungieren. Da zu der Zeit keine geeigneten Einkristalle von Salzen dieser Komplexe erhalten werden konnten, wurde die tetraedrische Struktur des  $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ - bzw.  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ -Koordinationspolyeders aus spektroskopischen Daten (UV-VIS) abgeleitet. Nach vielen vergeblichen Kristallisationsversuchen ist es uns nun gelungen, Einkristalle von  $[(\text{L'MoO}_3)_4\text{Co}][\text{BPh}_4]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**) und  $[(\text{L'MoO}_3)_4\text{Fe}][\text{BPh}_4]_3 \cdot \text{Na}[\text{BPh}_4]$  (**2**) zu züchten und ihre Kristallstrukturen zu bestimmen.

Schließlich haben wir eine unerwartete Reaktion zwischen  $\text{LMO}_3$ -Komplexen und dem „un-

schuldigen“ (innocent) Tetraphenylborat(1-)-Anion in wäßriger Lösung gefunden. Je nach eingesetztem Verhältnis von  $\text{LMO}_3$  zu  $[\text{BPh}_4]^-$  bilden sich farblose Kristalle von  $[(\text{LMO}_3)_2\text{BPh}_2][\text{BPh}_4]$ , oder  $[\text{LMO}_3\text{BPh}_3]$  und Benzol (Schema II). Die Kristallstrukturen von  $\text{LWO}_3\text{BPh}_3$  (**3**) und von  $[(\text{LWO}_3)_2\text{BPh}_2][\text{BPh}_4]$  (**4**) wurden bestimmt.



## Synthese der Komplexe

Einkristalle von  $[(\text{L'MoO}_3)_4\text{Co}][\text{BPh}_4]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**) wurden wie folgt gezüchtet. Aus einer methanolischen Lösung von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{L'MoO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  fällt sofort ein blauer, mikrokristalliner Niederschlag von  $[(\text{L'MoO}_3)_4\text{Co}][\text{BPh}_4]_2$ , der in Nitroethan, das etwa 5% Ethanol enthält, gelöst wurde. Mehrtägiges Stehenlassen dieser Lösung in einem offenen Gefäß bei  $20^\circ\text{C}$  lieferte tiefblaue Einkristalle von **1**. Die Verbindung zeigt ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment von  $4,5 \mu_B$ , das typisch ist für  $\text{Co}^{\text{II}}$  in tetraedrischer Ligandenumgebung [11].

Bei der Umsetzung von  $\text{L'MoO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in Methanol entsteht sofort ein mikrokristalliner, oranger Niederschlag von  $[(\text{L'MoO}_3)_4\text{Fe}](\text{ClO}_4)_3$  [7], der sich in Acetonitril mit gelber Farbe löst. Nach Zugabe von in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöstem  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  schieden sich innerhalb von 24 h zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[(\text{L'MoO}_3)_4\text{Fe}][\text{BPh}_4]_3 \cdot \text{Na}[\text{BPh}_4]$  (**2**) aus. Der Natriumgehalt von **2** wurde qualitativ und quantitativ durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. In der Strukturanalyse konnte das Natriumion nicht lokalisiert werden (s.u.). Die Verbindung zeigt ein temperaturunabhängiges

(90–296 K) magnetisches Moment von  $5,9 \mu_B$ , das typisch für ein high-spin Fe(III)-Ion ist.

Bei dem Versuch, Salze der monoprotonierten Formen von  $\text{LWO}_3$ ,  $\text{L}'\text{WO}_3$  oder  $\text{L}'\text{MoO}_3$  aus methansulfonsauren, wäßrigen Lösungen zu erhalten, entstanden nach Zugabe äquimolarer Mengen  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  bei  $20^\circ\text{C}$  sofort farblose Niederschläge, deren Zusammensetzung der der Neutralkomplexe  $\text{LWO}_3\text{BPh}_3$  (**3**),  $\text{L}'\text{WO}_3\text{BPh}_3$  und  $\text{L}'\text{MoO}_3\text{BPh}_3$  entspricht. Als Nebenprodukt wurde jeweils Benzol identifiziert. Statt der erwarteten Salze  $[\text{LMO}_2(\text{OH})][\text{BPh}_4]$  entstehen also die Addukte zwischen  $\text{LMO}_3$  und  $\text{BPh}_3$ . Wie die Kristallstrukturanalyse von **3** (s. u.) zeigt, ist das  $\text{BPh}_3$ -Fragment über das Boratom an eine terminale (M=O)-Gruppe koordinativ gebunden. In den Infrarotspektren sind die beiden typischen  $\nu(\text{M}=\text{O})$ -Valenzschwingungen einer *cis*-Dioxometall(VI)-Strkereinheit ( $\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{O})$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{M}=\text{O})$ ) zu erkennen, sowie eine weitere (M–O)-Valenzschwingung bei niedrigen Wellenzahlen, die der (M–O–B)-Einheit zugeordnet wird (Tab. I). Die Komplexe sind in Wasser unlöslich, sie können aber aus Acetonitril umkristallisiert werden.

Wurde das Verhältnis von  $\text{LWO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  in obiger Reaktion auf 1:0,5 herabgesetzt, entsteht ein farbloser Niederschlag des Salzes  $[(\text{LWO}_3)_2\text{BPh}_2][\text{BPh}_4]$  (**4**) und wiederum Benzol. Einkristalle dieses Salzes wurden aus Acetonitrillösungen erhalten; die Kristallstruktur wird weiter unten beschrieben. Dieses Salz besteht aus dem Monokation  $[(\text{LWO}_3)_2\text{BPh}_2]^+$  und  $\text{BPh}_4^-$ -Anionen. Zwei  $\text{LWO}_3$ -Gruppen sind über jeweils eine Oxobrücke an ein  $\text{BPh}_2$ -Fragment gebunden. Im Infrarotspektrum werden auch hier die typischen  $\nu(\text{M}=\text{O})$ -Valenzschwingungen der beiden *cis*-Dioxowolfram(VI)-Einheiten bei  $953$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O})$ ) und  $895 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{W}=\text{O})$ ) bzw. bei  $915$  und  $879 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, da die beiden  $\text{LWO}_3$ -Fragmente im festen Zustand nicht äquivalent sind (s. u.).

Tab. I. Infrarotspektren der Komplexe (in KBr).

| Komplex                                                                                    | $\nu(\text{M}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| $[(\text{L}'\text{MoO}_3)_4\text{Co}][\text{BPh}_4]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 919, 885, 828                            |
| $[(\text{L}'\text{MoO}_3)_4\text{Fe}][\text{BPh}_4]_3 \cdot \text{Na}[\text{BPh}_4]$       | 932, 906, 755                            |
| $\text{LWO}_3\text{BPh}_3$                                                                 | 953, 905, 877                            |
| $\text{L}'\text{WO}_3\text{BPh}_3$                                                         | 951, 900, 886                            |
| $\text{L}'\text{MoO}_3\text{BPh}_3$                                                        | 922, 890 (sh), 876                       |
| $[(\text{LWO}_3)_2\text{BPh}_2][\text{BPh}_4]$                                             | 933, 915, 895, 879, 841                  |

Versuche, durch weiteres Herabsetzen des Verhältnisses  $\text{LWO}_3$  zu  $\text{BPh}_4^-$  ( $1 < 0,5$ ) das Kation  $[(\text{LWO}_3)_4\text{B}]^{3+}$  – etwa in Analogie zum  $[(\text{LMO}_3)_4\text{Fe}]^{3+}$ -Kation – herzustellen, schlugen fehl. Wahrscheinlich erlauben die viel kürzeren (B–O)-Bindungen von  $\approx 1,50 \text{ \AA}$  im Vergleich mit den (Fe–O)-Bindungen von  $\approx 1,80 \text{ \AA}$  in **2** nicht die Koordination von vier sperrigen  $\text{LWO}_3$ -Einheiten an ein Boratom.

Bei der Synthese von  $\text{LWO}_3\text{BPh}_3$ - und  $[(\text{LWO}_3)_2\text{BPh}_2]^+$ -Komplexen wird offensichtlich die Oxophilie des Bors einerseits und die Nucleophilie der terminalen (W=O)-Gruppen andererseits genutzt. Es ist interessant, daß in den letzten Jahren eine Reihe von Oxoübergangsmetallkomplexen mit oxophilen Hauptgruppenelementfragmenten zu analog gebauten Komplexen umgesetzt werden konnten. Folgende Donor-Akzeptor-Komplexe, die kürzlich röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden, seien beispielhaft genannt:  $\text{HPPPh}_3[\text{W}^{\text{VO}}\text{Cl}_4(\text{OPPh}_3)]$  [12],  $[\text{L}^2\text{V}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{BPh}_3]$  [13],  $[\text{L}^2\text{V}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{BPh}_4$  [13] ( $\text{L}^2 = \text{Benzo}[\text{b}_{ij}]-1,4,8,11\text{-tetraazocyclotetradecahehexanato}(2-))$ ,  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{VO}(\text{salen}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (salen = N,N'-Ethylenbis(salicylideniminat)) [20].

### Röntgenstrukturanalysen

Abb. 1 und Abb. 2 zeigen die Strukturen der komplexen Kationen in Kristallen von **1** und **2**. Bindungslängen und -abstände sind in Tab. II zu-

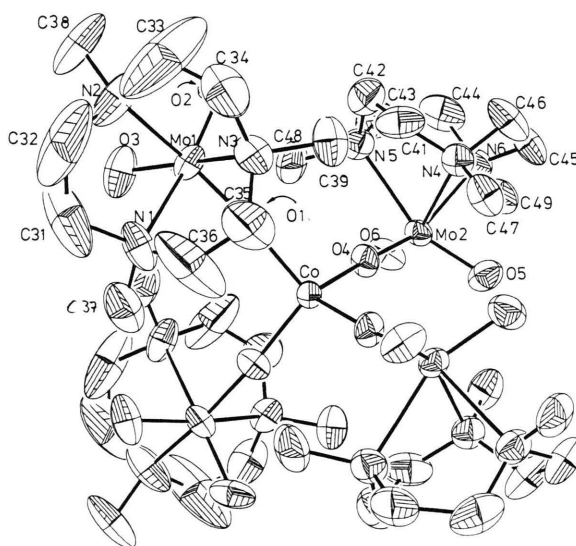
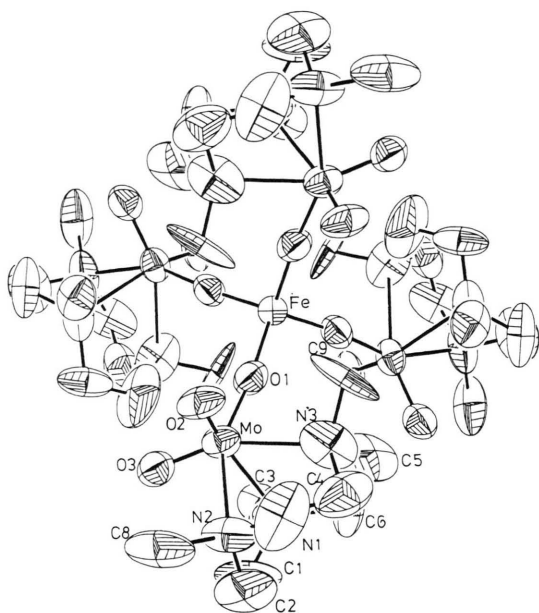


Abb. 1. Struktur des Kations in Kristallen von **1**.

Abb. 2. Struktur des Kations in Kristallen von **2**.

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°].

[(L'MoO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (**1**)

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| Co–O1     | 1,914(5) | Co–O4     | 1,926(4) |
| Mo1–O1    | 1,791(5) | Mo1–O2    | 1,688(5) |
| Mo1–O3    | 1,711(5) | Mo1–N1    | 2,386(6) |
| Mo1–N2    | 2,332(9) | Mo1–N3    | 2,363(6) |
| Mo2–O4    | 1,783(4) | Mo2–O5    | 1,705(5) |
| Mo2–O6    | 1,719(5) | Mo2–N4    | 2,348(6) |
| Mo2–N5    | 2,333(6) | Mo2–N6    | 2,319(6) |
| O1–Co–O4  | 109,0(2) | O1–Co–O1' | 106,5(3) |
| O4–Co–O1' | 112,9(2) | O1–Mo1–O3 | 106,8(2) |
| O1–Mo1–O2 | 107,1(2) | O1–Mo1–N1 | 88,3(2)  |
| O2–Mo1–O3 | 105,8(3) | O3–Mo1–N1 | 88,2(2)  |
| O2–Mo1–N1 | 154,6(2) | O2–Mo1–N2 | 85,3(3)  |
| O1–Mo1–N2 | 156,6(2) | N1–Mo1–N2 | 73,9(3)  |
| O3–Mo1–N2 | 88,0(3)  | O2–Mo1–N3 | 87,9(2)  |
| O1–Mo1–N3 | 87,6(2)  | N1–Mo1–N3 | 72,3(2)  |
| O3–Mo1–N3 | 155,6(2) | Co–O1–Mo1 | 175,7(3) |
| N2–Mo1–N3 | 72,8(3)  | O4–Mo2–O6 | 105,7(2) |
| O4–Mo2–O5 | 107,0(2) | O4–Mo2–N4 | 87,1(2)  |
| O5–Mo2–O6 | 105,5(2) | O6–Mo2–N4 | 155,5(2) |
| O5–Mo2–N4 | 90,0(2)  | O5–Mo2–N5 | 155,9(2) |
| O4–Mo2–N5 | 88,7(2)  | N4–Mo2–N5 | 72,2(2)  |
| O6–Mo2–N5 | 86,9(2)  | O5–Mo2–N6 | 85,3(2)  |
| O4–Mo2–N6 | 157,1(2) | N4–Mo2–N6 | 73,3(2)  |
| O6–Mo2–N6 | 88,9(2)  | Co–O4–Mo2 | 175,3(3) |
| N5–Mo2–N6 | 74,2(2)  |           |          |

[(L'MoO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Fe][BPh<sub>4</sub>]<sub>3</sub> · Na[BPh<sub>4</sub>] (**2**)

|           |          |             |           |
|-----------|----------|-------------|-----------|
| Mo–O1     | 1,85(2)  | Mo–O2       | 1,64(2)   |
| Mo–O3     | 1,67(2)  | Mo–N1       | 2,38(2)   |
| Mo–N2     | 2,30(3)  | Mo–N3       | 2,33(3)   |
| Fe–O1     | 1,79(2)  |             |           |
| O1–Mo–O2  | 103,0(8) | O1'–Fe–O1'' | 114,3(11) |
| O2–Mo–O3  | 108,5(9) | Mo–O1–Fe    | 171,0(11) |
| O2–Mo–N1  | 154,9(8) | O1–Mo–O3    | 106,2(8)  |
| O1–Mo–N2  | 156,3(9) | O1–Mo–N1    | 89,8(8)   |
| O3–Mo–N2  | 91,2(10) | O3–Mo–N1    | 88,1(9)   |
| O1–Mo–N3  | 84,6(9)  | O2–Mo–N2    | 86,0(9)   |
| O3–Mo–N3  | 157,7(9) | N1–Mo–N2    | 74,6(9)   |
| N2–Mo–N3  | 73,9(10) | O2–Mo–N3    | 87,4(9)   |
| O1–Fe–O1' | 107,1(5) | N1–Mo–N3    | 72,1(9)   |

[LWO<sub>3</sub>BPh<sub>3</sub>] (**3**)

|            |           |            |           |
|------------|-----------|------------|-----------|
| W1–O1      | 1,52(2)   | W1–O2      | 1,72(1)   |
| W1–O3      | 1,78(1)   | W1–N1      | 2,27(2)   |
| W1–N2      | 2,28(2)   | W1–N3      | 2,30(2)   |
| O3–B1      | 1,59(3)   | B1–C16     | 1,65(2)   |
| B1–C10     | 1,57(3)   | B1–C22     | 1,60(3)   |
| O1–W1–O2   | 96,6(9)   | O1–W1–O3   | 108,0(9)  |
| O2–W1–O3   | 105,1(7)  | O1–W1–N1   | 159,7(8)  |
| O2–W1–N1   | 91,9(9)   | O3–W1–N1   | 87,4(6)   |
| O1–W1–N2   | 89,5(9)   | O2–W1–N2   | 87,4(9)   |
| O3–W1–N2   | 156,8(6)  | N1–W1–N2   | 72,4(6)   |
| O1–W1–N3   | 94,6(8)   | O2–W1–N3   | 156,9(10) |
| O3–W1–N3   | 90,4(6)   | N1–W1–N3   | 71,6(6)   |
| N2–W1–N3   | 72,6(7)   | W1–O3–B1   | 154,2(10) |
| O3–B1–C16  | 103,4(15) | O3–B1–C10  | 108,1(13) |
| O3–B1–C22  | 103,8(15) | C10–B1–C16 | 108,1(15) |
| C16–B1–B22 | 116,8(13) | C10–B1–C22 | 115,5(17) |

[(LWO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BPh<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] (**4**)

|           |          |            |           |
|-----------|----------|------------|-----------|
| W1–O1     | 1,729(5) | W1–O2      | 1,741(3)  |
| W1–O3     | 1,808(4) | W1–N1      | 2,300(6)  |
| W1–N2     | 2,317(5) | W1–N3      | 2,268(5)  |
| O3–B1     | 1,513(7) | W2–O5      | 1,725(5)  |
| W2–O4     | 1,731(4) | W2–N4      | 2,247(6)  |
| W2–O6     | 1,796(4) | W2–N6      | 2,339(8)  |
| W2–N5     | 2,310(6) | B1–C19     | 1,616(10) |
| O6–B1     | 1,489(8) | B1–C13     | 1,615(12) |
| O1–W1–O2  | 105,0(2) | O1–W1–O3   | 105,7(2)  |
| O2–W1–O3  | 106,4(2) | O1–W1–N1   | 155,6(2)  |
| O2–W1–N1  | 90,1(2)  | O3–W1–N1   | 87,6(2)   |
| O1–W1–N2  | 87,7(2)  | O2–W1–N2   | 156,3(2)  |
| O3–W1–N2  | 88,8(2)  | N1–W1–N2   | 72,0(2)   |
| O1–W1–N3  | 88,4(2)  | O2–W1–N3   | 86,9(2)   |
| O3–W1–N3  | 156,9(2) | N1–W1–N3   | 73,2(2)   |
| N2–W1–N3  | 73,3(2)  | W1–O3–B1   | 152,4(4)  |
| O4–W2–O6  | 105,8(2) | O4–W2–O5   | 106,6(2)  |
| O4–W2–N4  | 88,8(2)  | O5–W2–O6   | 104,0(2)  |
| O6–W2–N4  | 156,0(2) | O5–W2–N4   | 89,5(2)   |
| O5–W2–N5  | 90,8(2)  | O4–W2–N5   | 154,7(3)  |
| N4–W2–N5  | 72,8(2)  | O6–W2–N5   | 87,0(2)   |
| O5–W2–N6  | 157,6(3) | O4–W2–N6   | 86,9(2)   |
| N4–W2–N6  | 72,7(2)  | O6–W2–N6   | 88,8(2)   |
| W2–O6–B1  | 175,7(5) | N5–W2–N6   | 71,3(2)   |
| O6–B1–C13 | 109,5(5) | O3–B1–C19  | 109,2(4)  |
| O6–B1–C19 | 107,7(6) | C13–B1–C19 | 115,4(5)  |
| O3–B1–O6  | 106,2(5) | O3–B1–C13  | 108,6(6)  |

sammengestellt. Das Kation in **1** liegt auf einer kristallographischen C<sub>2</sub>-Achse, während es in **2** kristallographische T<sub>d</sub>-Lagesymmetrie besitzt. Sowohl das Co<sup>II</sup>- als auch das Fe<sup>III</sup>-Zentrum sind tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben, die jeweils an ein Mo<sup>VI</sup>-Zentrum gebunden sind. In beiden Kationen sind die Mo<sup>VI</sup>-Ionen verzerrt oktaedrisch von drei *cis*-ständigen O-Atomen, nämlich den zwei *cis*-ständigen, terminalen Oxo-Gruppen und dem verbrückenden O-Atom, und drei N-Atomen des cyclischen Triamins umgeben. Die Abmessungen der L'MoO<sub>3</sub>-Einheiten in **1** und **2** sind sehr ähnlich: Die terminalen (Mo=O)-Abstände sind mit 1,68 Å kurz und entsprechen denen einer typischen Doppelbindung dieser Art; der (Mo–O<sub>b</sub>)-Abstand ist in **1** 1,791(5) und in **2** 1,85(2) Å. Er ist gegenüber den terminalen (Mo=O)-Bindungen deutlich aufgeweitet, und ist in **1** länger als in **2** wegen der stärkeren Bindung des O-Brückenatoms zum Fe<sup>III</sup>-Ion in **2** verglichen mit einer schwächeren Bindung zum Co<sup>II</sup>-Ion in **1**. Interessanterweise sind die drei (Mo–N)-Abstände nicht äquivalent. Die beiden Abstände in *trans*-Stellung zu den kurzen (Mo=O<sub>t</sub>)-Abständen sind um etwa 0,04 Å länger als der (Mo–N)-Abstand *trans* zur (Mo–O<sub>b</sub>)-Gruppe. Es handelt sich dabei um den bekannten strukturellen *trans*-Einfluß von Metall-Oxo-Gruppen. Der (O–Mo–O)-Winkel der *cis*-MoO<sub>2</sub>-Einheit ist deutlich größer als 90° und ist mit im Mittel 106° ebenso groß wie der im (dien)MoO<sub>3</sub> [8b]. Die (N–Mo–N)-Bindungswinkel sind wegen der sterischen Bedingungen des cyclischen Triamins wesentlich kleiner als 90° (≈73°).

Tetraedrische CoO<sub>4</sub>-Koordinationspolyeder sind für die Komplexe [Co(Me<sub>3</sub>PO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> und [Co(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> aufgrund der UV-VIS-Spektren und der magnetischen Momente vorgeschlagen worden [14]. Der (Co–O)-Bindungsabstand von 1,92 in **1** ist identisch mit dem in dem Heteropolymolybdatanion [Co<sup>II</sup>Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>6–</sup> bestimmten [15], in dem ebenfalls ein CoO<sub>4</sub>-Tetraeder vorkommt. Verbindungen mit FeO<sub>4</sub>-Tetraedern sind ebenfalls bekannt und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert: LiFe<sup>III</sup>(OCHBu<sub>2</sub>)<sub>4</sub> [16], [Fe<sup>III</sup>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4–</sup> [17], Na<sub>14</sub>[Fe<sub>6</sub>O<sub>16</sub>] [18] und [Fe(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>–</sup> [23]. (Fe<sup>III</sup>–O)-Abstände von ≈1,80 Å stimmen gut mit dem hier für **2** gefundenen überein.

Die Struktur des Neutralkomplexes in Kristallen von **3** ist in Abb. 3 gezeigt; Bindungslängen

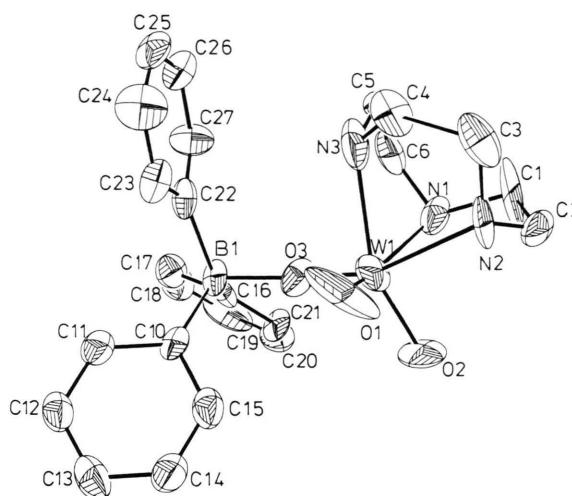


Abb. 3. Struktur des Neutralkomplexes in Kristallen von **3**.

und -abstände sind in Tab. II angegeben. In der LWO<sub>3</sub>-Teilstruktur ist das Wolfram(VI)-Ion von drei *cis*-ständigen O-Atomen und drei N-Atomen verzerrt oktaedrisch umgeben. Das N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>W-Koordinationspolyeder ist dem des N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Mo-Polyeders in **1** und **2** sehr ähnlich. Auch hier sind die zwei *cis*-ständigen terminalen O-Atome über eine Doppelbindung an das Wolfram gebunden (mittlerer Abstand (W=O): 1,60 Å), während das O-Atom, das als Brücke zum B-Atom fungiert, einen längeren (W–O<sub>b</sub>)-Abstand besitzt. Da die Struktur nicht mit hoher Genauigkeit bestimmt werden konnte, sind die Standardabweichungen relativ groß und daher verbietet sich eine detaillierte Diskussion der Bindungsabstände.

Der Abstand B1–O3 ist mit 1,59 Å deutlich länger als „normale“ (B–O)-Einfachbindungen. Der mittlere (B–O)-Abstand in Metallboraten ist etwa 1,47 Å [19]; in L<sup>2</sup>V–O–BPh<sub>3</sub> [13] ist er 1,57 Å. Der mittlere (B–C)-Abstand von 1,60 Å ist etwas kürzer als der im BPh<sub>4</sub>-Anion in **4** (1,64 Å) (s. u.). Dies spiegelt den Elektronenmangel, hervorgerufen durch die lange (B–O)-Bindung im O–BPh<sub>3</sub>-Fragment, wider. Das gleiche Phänomen ist die Ursache für die beobachtete Aufweitung der (C–B–C)-Bindungswinkel vom idealen Tetraederwinkel nach ≈116° in **3**. Der (B–O–W)-Bindungswinkel beträgt 154°, die (B–O–W)-Einheit ist somit nicht linear.

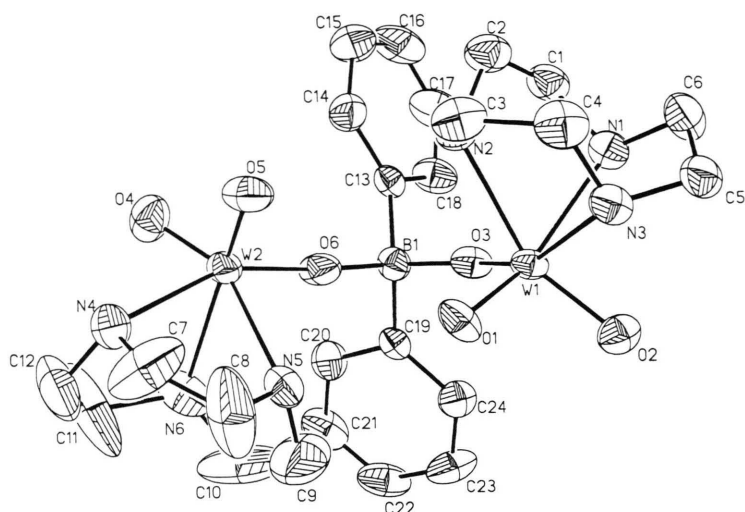


Abb. 4. Struktur des Kations in Kristallen von **4**.

Abb. 4 zeigt das Monokation in Kristallen von **4**. Zwei  $\text{LWO}_3$ -Gruppen sind über jeweils ein O-Atom an ein  $\text{BPh}_2$ -Fragment gebunden. Die Abmessungen der  $\text{LWO}_3$ -Einheiten sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen gleich groß und sind denen in Kristallen von **3** sehr ähnlich. Der mittlere (W=O)-Abstand der *cis*-ständigen terminalen  $\text{WO}_2$ -Gruppe beträgt 1,73 Å, während der (W–O)-Abstand der Oxobrücken 1,80 Å ist. Der mittlere (B–O)-Abstand von 1,50 Å ist kürzer als im Neutralkomplex **3**. Die beiden (B–O–W)-Bindungswinkel sind nicht äquivalent: W1–O3–B1 152,4(4)° und W2–O6–B1 175,7(5)°. Das Boratom ist verzerrt tetraedrisch von zwei O-Atomen und zwei C-Atomen der beiden Phenylgruppen umgeben.

### Experimenteller Teil

Die Synthese der Liganden [21] und der Komplexe  $\text{LMO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{L}'\text{MO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W) [5–7] erfolgte nach Literaturangaben, ebenso die Herstellung der Komplexe  $[(\text{L}'\text{MoO}_3)_4\text{Co}](\text{ClO}_4)_2$  und  $[(\text{L}'\text{MoO}_3)_4\text{Fe}](\text{ClO}_4)_3$  [7].

$\text{LWO}_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**3**),  $\text{L}'\text{WO}_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 0,5 \text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{L}'\text{MoO}_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

1,2 mmol  $\text{LWO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{L}'\text{WO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurden in 30 ml 2,5 M wässriger Methansulfonsäure gelöst und mit einer äquimolaren Menge  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ , gelöst in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , versetzt. Die

nun entstehende weiße Suspension wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Niederschlag wurde in der Wärme in 40 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Aus dieser Lösung fiel beim Abkühlen auf 5 °C ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag, der abfiltriert und an der Luft getrocknet wurde (Ausbeute:  $\text{LWO}_3\text{BPh}_3$ : 69%;  $\text{L}'\text{WO}_3\text{BPh}_3$ : ≈20%;  $\text{L}'\text{MoO}_3\text{BPh}_3$ : 30%).

Analyse für  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{BN}_3\text{O}_3\text{W}$  (MG: 603,1)

|      |        |       |        |
|------|--------|-------|--------|
| Ber. | C 47,8 | H 5,0 | N 7,0, |
| Gef. | C 48,2 | H 5,2 | N 7,0. |

Analyse für  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{BN}_3\text{O}_3\text{W} \cdot 0,5 \text{CH}_3\text{CN}$  (MG: 665,7)

|      |        |       |        |
|------|--------|-------|--------|
| Ber. | C 50,5 | H 5,7 | N 7,4, |
| Gef. | C 50,1 | H 5,5 | N 7,2. |

Analyse für  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{BMoN}_3\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (MG: 598,4)

|      |        |       |        |
|------|--------|-------|--------|
| Ber. | C 58,2 | H 6,6 | N 9,4, |
| Gef. | C 57,9 | H 6,6 | N 9,2. |

$[(\text{LWO}_3)_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (**4**)

Zu einer Lösung von 0,5 g (1,2 mmol)  $\text{LWO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 25 ml 2,5 M Methansulfonsäure wurden 0,22 g (0,6 mmol)  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ , gelöst in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  unter Rühren bei 20 °C gegeben. Nach 24 h Rühren bei 20 °C wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und an der Luft getrocknet. Dieser Niederschlag wurde in 20 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und filtriert. Nach Stehenlas-

sen dieser Lösung in einem offenen Gefäß an der Luft, bildeten sich innerhalb von 2–3 Tagen blaßgelbe Einkristalle des Komplexes (Ausbeute: 55%).

Analyse für  $C_{48}H_{60}B_2N_6O_6W_2$  (MG: 1206,3)

Ber. C 47,8 H 5,0 N 7,0,

Gef. C 48,0 H 5,2 N 7,1.

### Kristallstrukturanalysen

Die Abmessungen der Elementarzellen von **1–4** und Details der Intensitätsmessungen sind in Tab. III zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert; empirische Absorptionskorrekturen ( $\psi$ -scans) wurden in allen Fällen durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Atomkoordinaten für **1**, **2**, **3** und **4** sind in den Tab. IV, V, VI und VII angegeben [22]. Im

folgenden sind Besonderheiten der einzelnen Röntgenstrukturanalysen zusammengestellt.

**1:** Alle Atome mit Ausnahme der H-Atome und der Atome des  $C_2H_5OH$ -Solvensmoleküls wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet. Die C-Atome C32, C33, C36, C37, C38 zeigen sehr große, physikalisch bedeutungslose thermische Parameter. Dies ist Ausdruck der Fehlordnung der  $Mo-N-C-C-N$ -Chelatfünfringe, die in ( $\lambda\lambda\lambda$ )- oder ( $\delta\delta\delta$ )-Konformation vorliegen können. Dies Phänomen wird häufig in Strukturanalysen von Komplexen mit 1,4,7-Triazacyclononanliganden beobachtet.

**2:** Obwohl ein recht großer Kristall vermessen wurde, nahm die Intensität der Reflexe mit steigenden  $\theta$ -Werten rasch ab. Um das Verhältnis beobachtete Reflexe/Anzahl der Parameter vernünftig zu halten, wurden die C-Atome der Tetraphe-

Tab. III. Kristallographische Daten.

|                                                | 1                                                            | 2                                                                   | 3                              | 4                                                   |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Formel                                         | $[(C_6H_5N_3)MoO_3]_4Co$<br>$[B(C_6H_5)_4]_2 \cdot C_2H_5OH$ | $[(C_6H_5N_3)MoO_3]_4Fe$<br>$[B(C_6H_5)_4]_3 \cdot Na[B(C_6H_5)_4]$ | $[(C_6H_5N_3)WO_3B(C_6H_5)_3]$ | $[(C_6H_5N_3)WO_3]_2B$<br>$(C_6H_5)_2[B(C_6H_5)_4]$ |
| Molgewicht                                     | 2004,3                                                       | 2616,6                                                              | 603,2                          | 1206,4                                              |
| Kristallsystem                                 | monoklin                                                     | tetragonal                                                          | triklin                        | triklin                                             |
| Raumgruppe                                     | $C2/c$ ( $C_{2h}^6$ ; No. 15)                                | $I4_1/a$ ( $C_{4h}^6$ ; No. 88)                                     | $P\bar{1}$                     | $P\bar{1}$                                          |
| Gitterkonstanten:                              |                                                              |                                                                     |                                |                                                     |
| $a$ [Å]                                        | 22,80(2)                                                     | 32,52(1)                                                            | 8,87(1)                        | 10,244(4)                                           |
| $b$ [Å]                                        | 11,238(6)                                                    |                                                                     | 10,31(1)                       | 16,05(1)                                            |
| $c$ [Å]                                        | 29,04(1)                                                     | 14,550(8)                                                           | 14,25(1)                       | 16,90(1)                                            |
| $\alpha$ [°]                                   |                                                              |                                                                     | 94,3(1)                        | 112,92(5)                                           |
| $\beta$ [°]                                    | 101,29(4)                                                    |                                                                     | 98,3(1)                        | 108,23(4)                                           |
| $\gamma$ [°]                                   |                                                              |                                                                     | 114,9(1)                       | 92,66(4)                                            |
| Zahl der Formel-einheiten                      | 4                                                            | 4                                                                   | 2                              | 2                                                   |
| Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]                  | 9217,0                                                       | 15487                                                               | 1156                           | 2413                                                |
| ber. Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]              | 1,43                                                         | 1,12                                                                | 1,73                           | 1,68                                                |
| Kristallgröße                                  | 0,19 × 0,46 × 0,8                                            | 0,22 × 0,30 × 0,65                                                  | 0,17 × 0,40 × 0,45             | 0,25 × 0,25 × 0,40                                  |
| Diffraktometer                                 | AED II (Siemens)                                             | AED II (Siemens)                                                    | Syntex R 3                     | Syntex R 3                                          |
| Strahlung                                      | Mo-K $\alpha$ (Graphit-monochromator)                        | Mo-K $\alpha$ (Graphit)                                             | Mo-K $\alpha$ (Graphit)        | Mo-K $\alpha$ (Graphit)                             |
| Meßtemperatur [°C]                             | 22                                                           | 22                                                                  | 22                             | 22                                                  |
| Scan-Typ                                       | $\theta-\omega$                                              | $\theta-\omega$                                                     | $\omega$                       | $\omega$                                            |
| Meßbereich [°]                                 | $3 < 2\theta < 55$                                           | $3 < 2\theta < 50$                                                  | $3 < 2\theta < 60$             | $3 < 2\theta < 57$                                  |
| gem. Reflexe                                   | 11183                                                        | 7345                                                                | ~6600                          | ~12000                                              |
| unabhängige Reflexe                            | 5520 ( $I > 2,5\sigma(I)$ )                                  | 1864 ( $I > 2,5\sigma(I)$ )                                         | 3268 ( $I > 2,5\sigma(I)$ )    | 8394 ( $I > 2,5\sigma(I)$ )                         |
| Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]     | 7,55                                                         | 4,52                                                                | 51,34                          | 49,75                                               |
| LS-Parameter                                   | 555                                                          | 214                                                                 | 290                            | 577                                                 |
| Transmissionskoeffizienten                     | 0,82–1,0                                                     | 0,84–1,0                                                            | 0,20–1,0                       | 0,79–1,0                                            |
| R-Wert <sup>a</sup>                            | 0,051                                                        | 0,090                                                               | 0,099                          | 0,034                                               |
| R <sub>w</sub> -Wert <sup>b</sup>              | 0,045                                                        | 0,081                                                               | 0,084                          | 0,030                                               |
| max. Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] | 0,76 (–0,65)                                                 | 0,74 (–0,45)                                                        | 4,3 (–4,1)                     | 0,64 (–1,24)                                        |

<sup>a</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $R_w = [\sum w ||F_o| - |F_c||^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$ ,  $w = 1/\sigma^2(I)$ .

Tab. IV. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[(\text{L}'\text{MoO}_3)_4\text{Co}][\text{BPh}_4]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1).

| Atom  | <i>x</i> | <i>y</i>  | <i>z</i> | U        |
|-------|----------|-----------|----------|----------|
| Co(1) | 5000     | 2388(1)   | 7500     | 30(1)*   |
| Mo(1) | 5532(1)  | 4414(1)   | 6741(1)  | 42(1)*   |
| O(1)  | 5262(2)  | 3408(4)   | 7088(2)  | 41(2)*   |
| O(2)  | 5455(2)  | 3835(5)   | 6195(2)  | 63(2)*   |
| O(3)  | 5205(2)  | 5695(5)   | 6689(2)  | 75(3)*   |
| N(1)  | 5988(2)  | 5192(5)   | 7452(2)  | 63(3)*   |
| N(2)  | 6144(3)  | 5505(8)   | 6525(3)  | 92(4)*   |
| N(3)  | 6227(2)  | 3255(5)   | 6938(2)  | 50(2)*   |
| C(31) | 6236(3)  | 6294(8)   | 7341(4)  | 147(7)*  |
| C(32) | 6359(5)  | 6297(11)  | 6896(4)  | 200(9)*  |
| C(33) | 6508(5)  | 4655(13)  | 6411(5)  | 228(11)* |
| C(34) | 6571(3)  | 3663(7)   | 6650(3)  | 89(5)*   |
| C(35) | 6414(3)  | 3343(8)   | 7458(3)  | 87(5)*   |
| C(36) | 6341(4)  | 4290(10)  | 7680(3)  | 155(7)*  |
| C(37) | 5676(3)  | 5519(8)   | 7762(3)  | 85(5)*   |
| C(38) | 5973(4)  | 6165(9)   | 6097(3)  | 120(6)*  |
| C(39) | 6099(3)  | 1995(6)   | 6810(3)  | 62(4)*   |
| Mo(2) | 4134(1)  | 314(1)    | 6807(1)  | 35(1)*   |
| O(4)  | 4535(2)  | 1364(4)   | 7130(2)  | 43(2)*   |
| O(5)  | 4167(2)  | – 945(4)  | 7139(2)  | 55(2)*   |
| O(6)  | 3578(2)  | 881(4)    | 6794(2)  | 52(2)*   |
| N(4)  | 4771(2)  | – 357(5)  | 6480(2)  | 47(2)*   |
| N(5)  | 4143(2)  | 1427(5)   | 6130(2)  | 50(3)*   |
| N(6)  | 3817(2)  | – 913(5)  | 6182(2)  | 50(3)*   |
| C(41) | 4943(3)  | 701(8)    | 6263(3)  | 67(4)*   |
| C(42) | 4567(3)  | 1279(8)   | 5932(3)  | 73(4)*   |
| C(43) | 3714(3)  | 1055(8)   | 5789(3)  | 76(4)*   |
| C(44) | 3694(3)  | – 268(8)  | 5732(3)  | 78(4)*   |
| C(45) | 4173(3)  | – 1836(7) | 6160(3)  | 76(4)*   |
| C(46) | 4640(3)  | – 1338(8) | 6142(3)  | 73(4)*   |
| C(47) | 5155(3)  | – 759(7)  | 6866(3)  | 63(4)*   |
| C(48) | 4073(3)  | 2701(6)   | 6242(3)  | 73(4)*   |
| C(49) | 3384(3)  | – 1473(7) | 6290(3)  | 61(3)*   |
| B(1)  | 2160(3)  | 5271(8)   | 977(3)   | 45(3)*   |
| C(1)  | 2582(3)  | 4706(6)   | 744(2)   | 40(3)*   |
| C(2)  | 2542(3)  | 4082(6)   | 331(2)   | 45(3)*   |
| C(3)  | 2911(3)  | 3709(6)   | 139(3)   | 54(3)*   |
| C(4)  | 3366(3)  | 3963(7)   | 352(3)   | 57(4)*   |
| C(5)  | 3438(3)  | 4565(6)   | 776(3)   | 59(3)*   |
| C(6)  | 3057(3)  | 4939(6)   | 962(2)   | 52(3)*   |
| C(7)  | 1627(3)  | 4799(6)   | 728(2)   | 45(3)*   |
| C(8)  | 1233(3)  | 5550(8)   | 609(3)   | 59(3)*   |
| C(9)  | 779(3)   | 5151(8)   | 410(3)   | 73(4)*   |
| C(10) | 704(3)   | 3953(10)  | 331(3)   | 72(4)*   |
| C(11) | 1075(3)  | 3175(8)   | 451(3)   | 74(4)*   |
| C(12) | 1520(3)  | 3601(7)   | 644(3)   | 54(3)*   |
| C(13) | 2214(3)  | 6706(6)   | 915(2)   | 41(3)*   |
| C(14) | 2422(3)  | 7495(6)   | 1264(2)  | 43(3)*   |
| C(15) | 2503(3)  | 8665(6)   | 1177(3)  | 44(3)*   |
| C(16) | 2363(3)  | 9122(6)   | 738(3)   | 51(3)*   |
| C(17) | 2161(3)  | 8391(7)   | 373(3)   | 56(3)*   |
| C(18) | 2094(3)  | 7215(7)   | 466(2)   | 52(3)*   |
| C(19) | 2213(3)  | 4882(6)   | 1534(2)  | 47(3)*   |
| C(20) | 1970(3)  | 5486(7)   | 1833(3)  | 69(4)*   |
| C(21) | 1995(4)  | 5156(9)   | 2304(3)  | 99(6)*   |
| C(22) | 2258(4)  | 4169(11)  | 2479(4)  | 100(6)*  |

|       |          |          |          |        |
|-------|----------|----------|----------|--------|
| C(23) | 2499(3)  | 3534(9)  | 2191(3)  | 79(5)* |
| C(24) | 2476(3)  | 3883(7)  | 1730(3)  | 62(4)* |
| Ca    | 241(6)   | 9885(19) | – 132(6) | 156(7) |
| Ca(1) | 166(7)   | 8587(18) | 43(7)    | 94(7)  |
| Ca(2) | – 215(7) | 8951(17) | 229(6)   | 90(7)  |

\* Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. V. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[(\text{L}'\text{MoO}_3)_4\text{Fe}][\text{BPh}_4]_3 \cdot \text{Na}[\text{BPh}_4]$  (2).

| Atom  | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i>   | U        |
|-------|----------|----------|------------|----------|
| Mo(1) | 826(1)   | 7151(1)  | 5240(2)    | 57(1)*   |
| Fe(1) | 0        | 7500     | 3750       | 40(2)*   |
| O(1)  | 436(5)   | 7344(5)  | 4419(12)   | 60(8)*   |
| O(2)  | 552(5)   | 7040(6)  | 6153(13)   | 73(9)*   |
| O(3)  | 1007(5)  | 6712(6)  | 4794(13)   | 69(8)*   |
| N(1)  | 1346(7)  | 7506(8)  | 4411(13)   | 70(12)*  |
| N(2)  | 1376(8)  | 7194(9)  | 6226(18)   | 95(14)*  |
| N(3)  | 841(9)   | 7829(9)  | 5765(17)   | 102(15)* |
| C(1)  | 1725(9)  | 7295(12) | 4770(25)   | 117(22)* |
| C(2)  | 1754(9)  | 7285(11) | 5745(18)   | 118(19)* |
| C(3)  | 1233(13) | 7522(11) | 6947(19)   | 114(21)* |
| C(4)  | 1128(11) | 7899(12) | 6494(26)   | 119(23)* |
| C(5)  | 956(10)  | 8077(12) | 4933(29)   | 180(26)* |
| C(6)  | 1313(9)  | 7962(8)  | 4509(19)   | 89(16)*  |
| C(7)  | 1311(9)  | 7382(10) | 3431(18)   | 83(17)*  |
| C(8)  | 1436(10) | 6774(10) | 6595(23)   | 116(21)* |
| C(9)  | 419(10)  | 7936(13) | 6020(28)   | 146(23)* |
| B(1)  | 1876(10) | 7027(11) | 122(23)    | 65(16)*  |
| C(10) | 1719(5)  | 6518(6)  | 1542(15)   | 97(12)   |
| C(11) | 1782(5)  | 6373(6)  | 2433(14)   | 95(12)   |
| C(12) | 2103(5)  | 6531(6)  | 2964(14)   | 102(13)  |
| C(13) | 2360(5)  | 6834(6)  | 2603(14)   | 116(14)  |
| C(14) | 2297(5)  | 6978(6)  | 1711(14)   | 88(12)   |
| C(15) | 1976(5)  | 6821(6)  | 1181(14)   | 69(10)   |
| C(16) | 1607(5)  | 7686(6)  | 923(12)    | 83(11)   |
| C(17) | 1584(5)  | 8107(6)  | 1102(12)   | 89(12)   |
| C(18) | 1841(5)  | 8379(6)  | 634(12)    | 95(12)   |
| C(19) | 2120(5)  | 8231(6)  | – 14(12)   | 91(12)   |
| C(20) | 2143(5)  | 7810(6)  | – 193(12)  | 77(10)   |
| C(21) | 1887(5)  | 7538(6)  | 275(12)    | 65(9)    |
| C(22) | 1125(7)  | 7091(4)  | – 593(13)  | 91(12)   |
| C(23) | 789(7)   | 6933(4)  | – 1074(13) | 84(12)   |
| C(24) | 784(7)   | 6521(4)  | – 1341(13) | 91(12)   |
| C(25) | 1116(7)  | 6267(4)  | – 1127(13) | 83(11)   |
| C(26) | 1452(7)  | 6424(4)  | – 646(13)  | 73(10)   |
| C(27) | 1457(7)  | 6836(4)  | – 380(13)  | 67(10)   |
| C(28) | 2289(6)  | 7019(5)  | – 1492(16) | 109(14)  |
| C(29) | 2585(6)  | 6885(5)  | – 2116(16) | 113(14)  |
| C(30) | 2887(6)  | 6607(5)  | – 1837(16) | 100(13)  |
| C(31) | 2892(6)  | 6463(5)  | – 934(16)  | 110(14)  |
| C(32) | 2595(6)  | 6597(5)  | – 310(16)  | 89(11)   |
| C(33) | 2293(6)  | 6875(5)  | – 589(16)  | 81(11)   |

\* Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. VI. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{LWO}_3\text{BPh}_3]$  (**3**).

| Atom  | <i>x</i>   | <i>y</i>   | <i>z</i> | U        |
|-------|------------|------------|----------|----------|
| W(1)  | 1416(1)    | 1755(1)    | 1434(1)  | 53(1)*   |
| O(1)  | – 495(24)  | 875(16)    | 1233(12) | 132(11)* |
| O(2)  | 1593(27)   | 2083(17)   | 277(10)  | 101(12)* |
| O(3)  | 1909(16)   | 3459(10)   | 2097(8)  | 45(6)*   |
| N(1)  | 4213(22)   | 2298(15)   | 1837(10) | 52(8)*   |
| N(2)  | 1699(26)   | – 305(18)  | 1040(13) | 60(9)*   |
| N(3)  | 1847(23)   | 877(16)    | 2833(13) | 66(9)*   |
| C(1)  | 4802(32)   | 1236(22)   | 1475(22) | 98(16)*  |
| C(2)  | 3194(44)   | 68(24)     | 735(14)  | 87(18)*  |
| C(3)  | 1584(29)   | – 1223(19) | 1806(17) | 70(11)*  |
| C(4)  | 963(30)    | – 710(19)  | 2652(17) | 67(12)*  |
| C(5)  | 3574(28)   | 1396(23)   | 3340(12) | 54(12)*  |
| C(6)  | 4694(26)   | 2642(22)   | 2937(15) | 58(10)*  |
| B(1)  | 1519(25)   | 4545(18)   | 2761(14) | 32(8)*   |
| C(10) | – 65(22)   | 4672(15)   | 2207(11) | 31(7)*   |
| C(11) | – 930(24)  | 5286(18)   | 2692(13) | 44(9)*   |
| C(12) | – 2204(26) | 5588(19)   | 2201(15) | 51(10)*  |
| C(13) | – 2733(26) | 5264(21)   | 1206(16) | 58(11)*  |
| C(14) | – 1958(27) | 4604(24)   | 732(14)  | 59(11)*  |
| C(15) | – 641(26)  | 4385(20)   | 1204(14) | 50(10)*  |
| C(16) | 3192(22)   | 6107(16)   | 2838(12) | 37(8)*   |
| C(17) | 3633(24)   | 7206(17)   | 3636(13) | 45(9)*   |
| C(18) | 5005(29)   | 8530(20)   | 3712(17) | 55(11)*  |
| C(19) | 5919(30)   | 8817(20)   | 3016(21) | 72(12)*  |
| C(20) | 5477(28)   | 7780(21)   | 2208(15) | 57(11)*  |
| C(21) | 4144(23)   | 6439(19)   | 2138(12) | 39(8)*   |
| C(22) | 1263(24)   | 3844(17)   | 3728(12) | 39(8)*   |
| C(23) | – 261(26)  | 2750(20)   | 3824(14) | 46(9)*   |
| C(24) | – 442(30)  | 1913(22)   | 4565(16) | 67(11)*  |
| C(25) | 932(29)    | 2209(20)   | 5288(14) | 51(11)*  |
| C(26) | 2462(30)   | 3320(24)   | 5252(15) | 59(12)*  |
| C(27) | 2574(26)   | 4107(18)   | 4507(14) | 50(9)*   |

\* Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. VII. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[(\text{LWO}_3)_2\text{BPh}_2][\text{BPh}_4]$  (**4**).

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U      |
|------|----------|----------|----------|--------|
| W(1) | 5117(1)  | 8898(1)  | 3471(1)  | 28(1)* |
| O(1) | 3732(4)  | 8427(3)  | 3640(3)  | 40(2)* |
| O(2) | 6439(4)  | 9409(3)  | 4553(3)  | 42(2)* |
| O(3) | 5711(4)  | 7930(3)  | 2780(3)  | 35(2)* |
| N(1) | 6200(5)  | 9787(3)  | 2982(3)  | 37(2)* |
| N(2) | 3513(5)  | 8846(3)  | 2127(3)  | 34(2)* |
| N(3) | 4338(5)  | 10248(3) | 3858(4)  | 37(3)* |
| C(1) | 5678(6)  | 9360(4)  | 1964(4)  | 43(3)* |
| C(2) | 4099(7)  | 9199(5)  | 1583(4)  | 46(3)* |
| C(3) | 2409(7)  | 9323(4)  | 2381(4)  | 46(3)* |
| C(4) | 3059(7)  | 10267(4) | 3140(4)  | 49(3)* |
| C(5) | 5527(7)  | 10977(4) | 4139(4)  | 46(3)* |
| C(6) | 6156(7)  | 10779(4) | 3396(5)  | 50(3)* |
| W(2) | 2158(1)  | 6063(1)  | 1425(1)  | 33(1)* |
| O(4) | 1746(4)  | 5223(3)  | 315(3)   | 52(2)* |
| O(5) | 1337(4)  | 6953(3)  | 1332(3)  | 48(2)* |
| O(6) | 3987(4)  | 6537(3)  | 1823(3)  | 45(2)* |

|       |            |          |          |         |
|-------|------------|----------|----------|---------|
| N(4)  | 222(5)     | 5400(4)  | 1475(4)  | 44(3)*  |
| N(5)  | 2402(6)    | 6604(4)  | 2956(4)  | 49(3)*  |
| N(6)  | 2771(6)    | 4917(4)  | 1923(4)  | 58(4)*  |
| C(7)  | – 50(7)    | 6042(7)  | 2278(5)  | 88(5)*  |
| C(8)  | 1072(9)    | 6532(7)  | 3065(7)  | 115(6)* |
| C(9)  | 3433(12)   | 6194(6)  | 3445(6)  | 125(7)* |
| C(10) | 3490(9)    | 5307(7)  | 2934(6)  | 107(7)* |
| C(11) | 1497(9)    | 4193(6)  | 1535(9)  | 128(9)* |
| C(12) | 276(8)     | 4485(6)  | 1439(7)  | 92(6)*  |
| B(1)  | 5481(7)    | 6941(5)  | 2088(5)  | 32(3)*  |
| C(13) | 5752(6)    | 6940(4)  | 1196(4)  | 31(3)*  |
| C(14) | 4718(7)    | 6920(4)  | 429(4)   | 46(3)*  |
| C(15) | 5024(8)    | 7016(5)  | – 292(5) | 61(4)*  |
| C(16) | 6381(8)    | 7129(5)  | – 246(5) | 65(4)*  |
| C(17) | 7427(8)    | 7127(5)  | 494(5)   | 63(5)*  |
| C(18) | 7121(7)    | 7061(5)  | 1224(5)  | 48(4)*  |
| C(19) | 6434(5)    | 6383(4)  | 2584(4)  | 28(2)*  |
| C(20) | 6273(7)    | 5424(4)  | 2109(5)  | 43(3)*  |
| C(21) | 6949(8)    | 4894(5)  | 2549(5)  | 58(4)*  |
| C(22) | 7826(8)    | 5325(5)  | 3452(5)  | 59(4)*  |
| C(23) | 8064(7)    | 6273(5)  | 3930(5)  | 55(4)*  |
| C(24) | 7362(7)    | 6789(4)  | 3490(4)  | 40(3)*  |
| B(2)  | – 537(8)   | 2026(5)  | 2639(5)  | 37(3)*  |
| C(25) | – 2127(7)  | 2196(4)  | 2579(5)  | 42(3)*  |
| C(26) | – 3296(7)  | 1701(5)  | 1793(6)  | 57(4)*  |
| C(27) | – 4661(8)  | 1792(6)  | 1746(7)  | 84(6)*  |
| C(28) | – 4891(10) | 2408(7)  | 2517(8)  | 96(8)*  |
| C(29) | – 3756(10) | 2892(6)  | 3293(8)  | 89(7)*  |
| C(30) | – 2427(8)  | 2787(5)  | 3337(6)  | 62(5)*  |
| C(31) | – 387(6)   | 1168(4)  | 2944(4)  | 34(3)*  |
| C(32) | – 840(6)   | 248(4)   | 2303(5)  | 44(3)*  |
| C(33) | – 800(7)   | – 484(5) | 2553(6)  | 59(4)*  |
| C(34) | – 302(7)   | – 309(5) | 3481(5)  | 65(5)*  |
| C(35) | 137(8)     | 597(5)   | 4134(5)  | 67(5)*  |
| C(36) | 72(7)      | 1306(5)  | 3860(5)  | 49(4)*  |
| C(37) | 701(6)     | 2921(4)  | 3368(4)  | 37(3)*  |
| C(38) | 2091(7)    | 2833(5)  | 3720(5)  | 52(4)*  |
| C(39) | 3179(8)    | 3575(6)  | 4304(5)  | 63(4)*  |
| C(40) | 2935(9)    | 4464(5)  | 4574(5)  | 64(4)*  |
| C(41) | 1565(9)    | 4586(5)  | 4230(5)  | 56(4)*  |
| C(42) | 501(7)     | 3823(4)  | 3626(4)  | 47(3)*  |
| C(43) | – 320(6)   | 1770(4)  | 1657(4)  | 37(3)*  |
| C(44) | 675(7)     | 1251(5)  | 1429(4)  | 50(3)*  |
| C(45) | 993(8)     | 1113(5)  | 650(5)   | 63(4)*  |
| C(46) | 351(8)     | 1474(5)  | 65(5)    | 64(4)*  |
| C(47) | – 642(8)   | 2005(5)  | 270(5)   | 61(4)*  |
| C(48) | – 955(7)   | 2152(4)  | 1056(4)  | 48(3)*  |

\* Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

nylboratanionen nur mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, während die Nicht-H-Atome des Kations und das B-Atom mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Die Lage des Natriumatoms in **2** konnte nicht bestimmt werden. Es ist anzunehmen, daß wegen fehlender Koordinationsmöglichkeiten und hydrophober Oberfläche – sowohl des Kations als auch des Anions – die Na<sup>+</sup>-Ionen im Gitter sehr beweglich sind.

Wie in **1** zeigen auch in **2** die Methylenkohlenstoffatome große, physikalisch bedeutungslose, anisotrope Temperaturfaktoren bedingt durch Fehlordnung der ( $\lambda\lambda\lambda$ )- und ( $\delta\delta\delta$ )-Konformation der Chelatringe. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet.

**3:** Die Kristallinität der erhaltenen Kristalle war gering und die Qualität der Röntgenstrukturanalyse ist daher nicht gut; sie zeigt aber eindeutig die Konnektivitäten der Atome. Am W-Atom wurden hohe Abbrucheffekte beobachtet. Alle Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren

verfeinert; die Lagen der H-Atome wurden berechnet.

**4:** Alle Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert; die Lagen der H-Atome wurden berechnet.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Firma Akzo-Chemie sowie der Bayer AG, Leverkusen, danken wir für großzügige Chemikalien-spenden.

- 
- [1] E. I. Stiefel, *Progr. Inorg. Chem.* **22**, 1 (1977) und in G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. A. McCleverty (Herausg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Vol. **III**, 1375 (1987).
- [2] Z. Dori, *Progr. Inorg. Chem.* **28**, 239 (1981) und in G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. A. McCleverty (Herausg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Vol. **III**, 973 (1987).
- [3] R. H. Holm, *Chem. Rev.* **87**, 1401 (1987).
- [4] S. P. Cramer, in A. G. Sykes (Herausg.): *Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*, Academic Press, Vol. **2**, 259 (1983).
- [5] K. Wiegardt, M. Hahn, W. Swiridoff und J. Weiss, *Inorg. Chem.* **23**, 94 (1984).
- [6] W. Herrmann und K. Wiegardt, *Polyhedron* **5**, 513 (1986).
- [7] P. S. Roy und K. Wiegardt, *Inorg. Chem.* **26**, 1885 (1987).
- [8] a) W. F. Marzluff, *Inorg. Chem.* **3**, 395 (1964);  
b) F. A. Cotton und R. C. Elder, *ibid.* **3**, 397 (1964).
- [9] R. S. Taylor, P. Gans, P. F. Knowles und A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 24.
- [10] P. Schreiber, K. Wiegardt, B. Nuber und J. Weiss, *Polyhedron* **8**, 1675 (1989).
- [11] F. A. Cotton und G. Wilkinson, in *Advanced Inorg. Chemistry*, 5. Aufl., S. 731, J. Wiley, New York (1988).
- [12] M. Kersting, C. Friebel, K. Dehnicke, M. Krestell und R. Allmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **563**, 70 (1988).
- [13] C.-H. Yang, J. A. Ladd und V. L. Goedken, *J. Coord. Chem.* **18**, 317 (1988).
- [14] R. H. Holm und F. A. Cotton, *J. Chem. Phys.* **32**, 1168 (1960).
- [15] A. S. Barrett, PhD Thesis, Boston University (1972), zitiert in M. T. Pope, *Inorganic Chemistry Concepts 8: Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, S. 24, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [16] M. Bochmann, G. Wilkinson, G. B. Young, M. B. Hursthouse und K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1863.
- [17] M. T. Pope und G. M. Varga (Jr.), *Inorg. Chem.* **5**, 1249 (1966).
- [18] G. Brachtel und R. Hoppe, *Angew. Chem.* **89**, 45 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 43 (1977).
- [19] a) A. Karipides und J. Graf, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 161 (1972);  
b) J. Chenavas, I. W. Grey, J. C. Guitel, J. C. Houbert, M. Marezio, J. P. Remeika und A. S. Cooper, *Acta Crystallogr.* **B37**, 1343 (1981).
- [20] B. Cashin, D. Cunningham, J. F. Gallagher, P. McArdle und T. Higgins, *Polyhedron* **8**, 1753 (1989).
- [21] K. Wiegardt, P. Chaudhuri, B. Nuber und J. Weiss, *Inorg. Chem.* **21**, 3086 (1982) und T. J. Atkins, J. E. Richmann und W. F. Oettle, *Org. Synth.* **58**, 86 (1978).
- [22] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54220, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [23] H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **97**, 837 (1964) und *ibid.* **97**, 842 (1964).