

- Angew. Chem. 87, 519 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 490 (1975).
- [2] A. F. Vasilev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Melnikov, V. V. Negrebetskii, N. I. Shvetsov-Shilovskii u. L. S. Khaikin, J. Prakt. Chem. 314, 806 (1972).
- [3] Mit $R^1 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ wurde die Verbindung allerdings nur in 5% Ausbeute erhalten und nicht näher charakterisiert: N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova u. N. N. Melnikov, Zh. Obshch. Khim. 40, 1501 (1970).
- [4] N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova, R. G. Bobkova, V. Ya. Manykhina u. N. N. Melnikov, Zh. Obshch. Khim. 42, 1939 (1972).
- [5] Diamino-phosphonium-Ionen sind zwar beschrieben worden, können aus den Diamino-halogenphosphanen aber nur mit besonders starken Halogenid-Aczeptoren erzeugt werden und sind nur mit den Gegenionen AlCl_4^- , BF_4^- oder PCl_6^- (z. T. auch ClO_4^-) existenzfähig: S. Fleming, M. K. Lupton u. K. Jekot, Inorg. Chem. 11, 2534 (1972); B. E. Maryanoff u. R. O. Hutchins, J. Org. Chem. 37, 3475 (1972); M. G. Thomas, R. W. Kopp, C. W. Schultz u. R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc. 96, 2646 (1974). Auch die einzigen anderen bekannten Phosphonium-Ionen, die Phosphamethincyanine, gibt es nur mit BF_4^- oder ClO_4^- als Anion: K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).
- [6] A. J. Ashe, III, J. Am. Chem. Soc. 93, 3293, 6690 (1971).

$[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$, ein Komplex-Ion von Wolfram(IV) mit einer W_3 -Gruppe

Von Karl Mennemann und Rainer Mattes^[*]

Erstmals haben wir jetzt ein Oxofluoroanion von Wolfram(IV) erhalten: Das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_5[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus der Wolfram(V)-Verbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{W}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$ ^[1] in 40proz. HF bei 70°C und zuletzt Neutralisation mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Unter diesen Bedingungen disproportioniert W^{V} zu W^{IV} und W^{VI} .

Das Anion $[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$ ist diamagnetisch und weist ein bisher unbekanntes Verhältnis von Zentralatom zu Liganden (3:13) auf. Überraschenderweise enthält es keine endständigen Sauerstoffatome. Im IR-Spektrum (800–1000 cm^{-1}) fehlen entsprechende Banden. Die intensiven Banden bei 780, 740 und 700 cm^{-1} sind den Valenzschwingungen brückenbildender Sauerstoffatome zuzuordnen. Die $\text{W}-\text{F}$ -Valenzschwingungen erscheinen zwischen 530 und 460 cm^{-1} . Wie eine Röntgen-Strukturuntersuchung^[3] zeigt (vgl. Abb. 1), ist das Komplex-Ion $[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$ dreikernig; es besitzt näherungsweise C_{3v} -Symmetrie und enthält eine cyclische W_3 -Gruppe. Der Wolfram-Wolfram-Abstand von 251.5(1) pm sowie das magnetische Verhalten sprechen für das Vorliegen von $\text{W}-\text{W}$ -Einfachbindungen [vgl. WO_2 : d(WW)=249 pm (Doppelbindung)^[4]; $\text{W}_2\text{Cl}_8^{3-}$: d(WW)=241 pm (Dreifachbindung)^[5]].

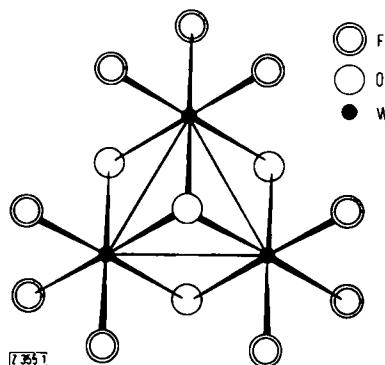


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions in $(\text{NH}_4)_5[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Jedes Wolframatom ist – abgesehen von den Metallatomen – verzerrt oktaedrisch von drei endständig gebundenen Fluoratomen und drei verbrückenden Sauerstoffatomen umgeben.

[*] Prof. Dr. R. Mattes und Dipl.-Chem. K. Mennemann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
4400 Münster, Gievenbecker Weg 9-11

[d(WF): sechs Abstände zwischen 196(2) und 204(2) pm, Mittelwert 201 pm, und drei Abstände, jeweils in *trans*-Stellung zum μ_3 -Sauerstoff, mit 207(2) pm]. Drei der insgesamt vier Sauerstoffatome befinden sich 121 pm unterhalb [d(WO): 191(2) bis 199(2) pm, Mittelwert 195 pm], der vierte (μ_3 -O) 148 pm oberhalb der W_3 -Ebene [d(WO): 207(2) pm, \neq WO 74.9(1)°]. Ähnliche Strukturinheiten lassen sich auch in den dreidimensional vernetzten Strukturen von $\text{Nb}_3\text{Cl}_8^{[6]}$ und $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8^{[7]}$ erkennen.

$[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$ ist das erste Beispiel eines Oxofluoroanions eines Übergangselementes ohne endständig gebundene Sauerstoffatome. Bei den Oxofluoroverbindungen mit d^0 -Konfiguration des Zentralatoms bevorzugt Sauerstoff terminale Positionen, da durch die Bildung von $\text{M}-\text{O}-\pi$ -Bindungen die effektive Ladung des Zentralatoms vermindert werden kann. Die mehrkernigen Oxofluoroanionen von $\text{Mo}^{\text{V}[8]}$ und $\text{W}^{\text{VI}[9]}$ enthalten brückenbildende Sauerstoffatome neben terminalen. Bei $[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$ kommt es wegen der noch niedrigeren Oxidationsstufe der Zentralatome nicht mehr zur Ausbildung von $\text{M}-\text{O}-\pi$ -Bindungen.

Eingegangen am 18. November 1975 [Z 355]

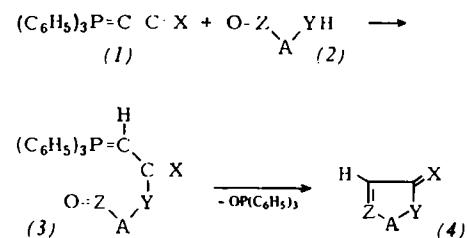
CAS-Registry-Nummern:
 $(\text{NH}_4)_5[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 57789-33-0.

- [1] Wir schlagen diese Formel für die erstmals von Collenberg [2] dargestellte und bisher entweder als $(\text{NH}_4)_3[\text{WO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder als $\text{NH}_4[\text{WO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formulierte Verbindung vor.
[2] O. Collenberg, Z. Anorg. Allg. Chem. 102, 247 (1918).
[3] Pailred-Daten: 2087 Reflexe; R=0.073.
[4] A. Magneli, G. Anderson, B. Blomberg u. L. Kihlborg, Anal. Chem. 24, 1998 (1952).
[5] W. Watson jr. u. J. Waser, Acta Crystallogr. 11, 689 (1958).
[6] H. Schäfer u. H. G. von Schnering, Angew. Chem. 76, 833 (1964).
[7] W. H. McCarrol, L. Katz u. R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 79, 5410 (1957).
[8] G. Lux u. R. Mattes, Angew. Chem. 86, 598 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 600 (1974); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[9] K. Mennemann u. R. Mattes, noch unveröffentlicht.

Kumulierte Ylide als Bausteine zur Synthese von Heterocyclen

Von Hans Jürgen Bestmann, Günter Schmid und Dieter Sandmeier^[*]

Kumulierte Ylide (1)^[1] setzen sich mit Verbindungen vom Typ (2), die im gleichen Molekül eine acide Y-H-Bindung (Y = Heteroatom) und eine Carbonylfunktion (Z=C—R) oder eine Nitrosogruppe (Z=N) tragen, zu heterocyclischen Verbindungen (4) um. Primär lagert sich (2) an (1) zu (3) an, aus dem durch intramolekulare Wittig-Reaktion (4) entsteht (Tabelle 1).



An die Stelle von Z=O in (2) kann auch eine Mannich-Basen-Gruppierung treten. Das aus dem resultierenden Molekül

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. G. Schmid und Dipl.-Chem. D. Sandmeier
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

(5) mit (1) gebildete Intermediärprodukt (6) spaltet unter Cyclisierung Dimethylamin ab. Man erhält die Ylide (7), die in weitere Reaktionen^[2] eingesetzt werden können (Tabelle 1).

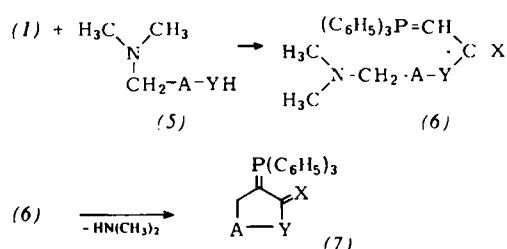


Tabelle 1. Heterocyclische Verbindungen (4) und (7) aus kumulierten Yliden (1) und Molekülen der allgemeinen Struktur (2) bzw. (5).

(2)	(4)	X	(4) Fp [°C]	Ausb. [%]
		O N-C ₆ H ₅ C ₁₃ H ₈ [a]	117 137 197	73 68 41
		C ₁₃ H ₈ [a]	162	78
		O N-C ₆ H ₅	149 209	58 29
		N-C ₆ H ₅	183	71
		O N-C ₆ H ₅	81 99	86 81
(5)	(7)	X	(7) Fp [°C]	Ausb. [%]
		O	217	69
		S	172 [b]	93

[a] C₁₃H₈=9-Fluornylidene.

[b] Erweichungsbeginn ohne definierten Schmelzpunkt.

Für alle in Tabelle 1 angeführten Verbindungen (4) und (7) liegen korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Daten vor.

Heterocyclen (4)

10 mmol (1) in 30 ml wasserfreiem Benzol werden unter Rühren mit 10 mmol (2) versetzt. Man lässt 2–3 Tage stehen oder erwärmt ca. 24 h unter Rückfluß, zieht das Lösungsmittel ab, gibt heißes Methanol oder Isopropanol zum Rückstand und filtriert. Beim Stehen der Lösung im Kühlschrank kristallisieren die Verbindungen (4) aus. Sie werden durch Umkristallisieren aus Isopropanol oder Benzol/Methanol gereinigt.

Phosphorane (7)

Man führt eine Lösung von 10 mmol (1) und 10 mmol (5) in 50 ml wasserfreiem Benzol unter Rückfluß und leitet zugleich einen schwachen N₂-Strom durch die Apparatur.

Wenn die Dimethylamin-Entwicklung beendet ist, lässt man noch 1 h röhren, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert den Rückstand aus Essigester oder Benzol/Essigester um.

Eingegangen am 31. Oktober 1975,
ergänzt am 20. November 1975 [Z 342]

[1] Neue Darstellungsmethoden für die Verbindungen (1) vgl. H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 473 (1974); H. J. Bestmann u. D. Sandmeier, Angew. Chem. 87, 630 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 634 (1975).

[2] Zusammenfassungen: H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 585, 645, 830 (1965); H. J. Bestmann u. R. Zimmermann, Fortschr. Chem. Forsch. 20, 1 (1971).

Die absolute Konfiguration von 2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidene-aminoxy)propionsäure (TAPA)^[**]

Von Thorsten Kemmer, William S. Sheldrick und Hans Brockmann jr.^[*]

2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidene-aminoxy)propionsäure (TAPA) (1) hat sich seit ihrer Anwendung zur Enantiomerentrennung von Hexahelicen^[1, 2] als wertvolles Reagens zur Spaltung racemischer Lewis-Basen erwiesen, insbesondere solcher, die keine funktionellen Gruppen enthalten und daher

[*] Dipl.-Chem. T. Kemmer, Dr. W. S. Sheldrick und Prof. Dr. H. Brockmann jr.

Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, 3300 Braunschweig-Stöckheim

[**] Diese Arbeit wurde vom Technologie-Programm des Bundesministeriums für Forschung und Technologie und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.