

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. Negrebet-skii, N. I. Shvetsov-Shilovskii u. L. S. Khaikin, J. Prakt. Chem. 314, 806 (1972).
- [3] Mit $R^1 = CH_3C_6H_4$ 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-Acceptoren erzeugt werden und sind nur mit den Gegenionen $AlCl_4^-$, $B_2F_4^-$ oder PF_6^- (z.T. auch PCl_6^-) 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).

$[W_3O_4F_9]^{5-}$, 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 $(NH_4)_5[W_3O_4F_9] \cdot 3H_2O$ entsteht aus der Wolfram(V)-Verbindung $(NH_4)_2[W_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5(NH_4)_2(C_2O_4)H_2O^{(1)}$ in 40proz. HF bei 70°C und zuletzt Neutralisation mit $(NH_4)_2CO_3$. Unter diesen Bedingungen disproportioniert W^V zu W^{IV} und W^VI .

Das Anion $[W_3O_4F_9]^{5-}$ 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 W—F-Valenzschwingungen erscheinen zwischen 530 und 460 cm^{-1} . Wie eine Röntgen-Strukturuntersuchung⁽³⁾ zeigt (vgl. Abb. 1), ist das Komplex-Ion $[W_3O_4F_9]^{5-}$ 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 W—W-Einfachbindungen [vgl. WO_2 : d(WW)=249 pm (Doppelbindung)⁽⁴⁾; $W_2Cl_3^-$: d(WW)=241 pm (Dreifachbindung)⁽⁵⁾].

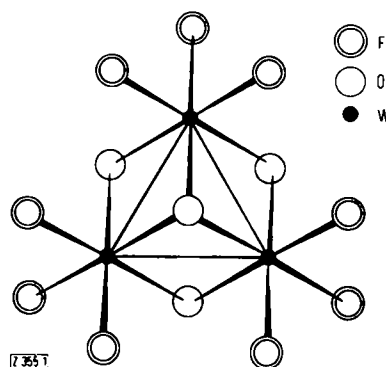


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions in $(NH_4)_5[W_3O_4F_9] \cdot 3H_2O$.

Jedes Wolframatom ist – abgesehen von den Metallatomen verzerrt oktaedrisch von drei endständig gebundenen Fluor-Atomen 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, \angle WOW 74.9(1)°]. Ähnliche Struktureinheiten lassen sich auch in den dreidimensional vernetzten Strukturen von $Nb_3Cl_8^{(6)}$ und $Zn_2Mo_3O_8^{(7)}$ erkennen.

$[W_3O_4F_9]^{5-}$ 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 M—O- π -Bindungen die effektive Ladung des Zentralatoms vermindert werden kann. Die mehrkernigen Oxofluoroanionen von $Mo^{VI(8)}$ und $W^{VI(9)}$ enthalten brückenbildende Sauerstoffatome neben terminalen. Bei $[W_3O_4F_9]^{5-}$ kommt es wegen der noch niedrigeren Oxidationsstufe der Zentralatome nicht mehr zur Ausbildung von M—O- π -Bindungen.

Eingegangen am 18. November 1975 [Z. 355]

CAS-Registry-Nummern:

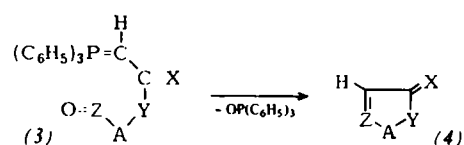
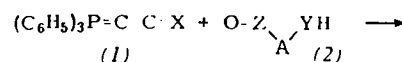
$(NH_4)_5[W_3O_4F_9] \cdot 3H_2O$: 57789-33-0.

- [1] Wir schlagen diese Formel für die erstmals von Collenberg [2] dargestellte und bisher entweder als $(NH_4)_3[WO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ oder als $NH_4[W_2O_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ formulierte Verbindung vor.
- [2] O. Collenberg, Z. Anorg. Allg. Chem. 102, 247 (1918).
- [3] Paired-Daten: 2087 Reflexe; $R = 0.073$.
- [4] A. Magneli, G. Anderson, B. Blomberg u. L. Kihlberg, 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. McCarroll, 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