

- 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. Maranoff 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]].

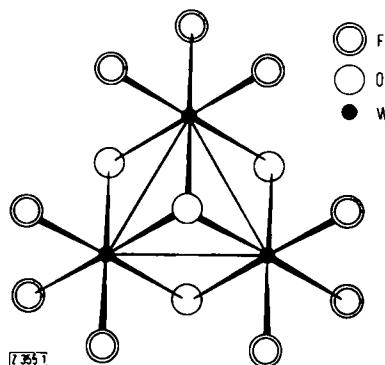


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions in $(\text{NH}_4)_5[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

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]

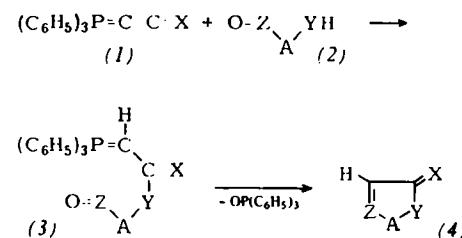
CAS-Registry-Nummern:
 $(\text{NH}_4)_5[\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 57789-33-0.

- [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