

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Einschluß von Metall-Ionen in einem durch organische Reste stabilisierten Zinn-Sauerstoff-Käfig: Kristallstruktur von $[(i\text{PrSn})_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}][\text{Ag}_7\text{I}_{11}] \cdot \text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{DMSO}$ **

Von Hans Reuter *

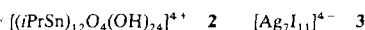
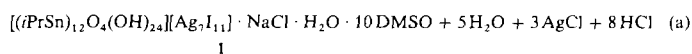
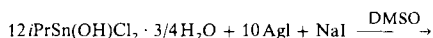
Professor Heinrich Puff zum 70. Geburtstag gewidmet

Ähnlich wie bei den Polyoxovanadaten, bei denen man erst jüngst beobachtet hat, daß sich in den Hohlräumen im Innern der Vanadium-Sauerstoff-Käfige Lösungsmittelmoleküle^[1a] oder auch Halogenid-Ionen^[1b] einlagern können, treten auch in Kristallstrukturen von partiell oder vollständig hydrolysierten Monoorganozinntrichloriden^[2], -carboxylaten^[3], -phosphinaten^[3a, 4] und -phosphaten^[3d] große käfigförmige Baueinheiten auf, die als Wirte für Ionen und kleine Moleküle in Betracht kommen. Obwohl bereits seit langem das mögliche Einschlußverhalten dieser Zinn-Sauerstoff-Käfige diskutiert wird^[3a], war ein präparativer Zugang zu solchen supramolekularen Strukturen bisher nicht bekannt.

Da wir uns nur schwer vorstellen konnten, wie es einem solvatisierten oder auch „nackten“ Metall-Ion möglich sein sollte, durch die apolare organische Hülle und das relativ starre Zinn-Sauerstoff-Grundgerüst ins Innere einer solchen Baueinheit einzudringen, versuchten wir, das Metall-Ion als „Templat“ zu benutzen, um das sich dann der Zinn-Sauerstoff-Käfig aufbauen sollte.

Bereits der erste orientierende Versuch, bei dem eine Organozinnverbindung mit Natrium- und Silber-Ionen als mögliche Template im molaren Verhältnis 1:1:1.5 umgesetzt wurde (vgl. *Arbeitsvorschrift*), bestätigte diese Überlegungen. Unter den kristallinen Phasen, die sich im Laufe mehrerer Wochen aus der Lösung abschieden, befanden sich auch kompakte, dunkelrote Kristalle, denen nach der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[5] die Zusammensetzung **1** zukommt und in der das Natrium-Ion in der entstandenen oligomeren Organozinn-Baueinheit eingeschlossen ist. Das Reaktionsgeschehen läßt sich formal entsprechend Gleichung (a) zusammenfassen.

Die Festkörperstruktur von **1** ($= 2 \cdot 3 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{DMSO}$) enthält als neuartige Strukturelemente das Kat-



ion **2** und das Anion **3**. Die Struktur von **2** und die Lage des darin eingeschlossenen Natrium-Ions ist in Abbildung 1 links als Kugel-Stab-Modell dargestellt. Das Ion weist angenähert C_s -Symmetrie auf. Es unterscheidet sich von den bekannten Hydrolyseprodukten^[2] der Monoorganozinntrichloride, bei denen nebeneinander fünffach trigonal-bipyramidal oder quadratisch-pyramidal sowie sechsfach koordinierte Zinnatome vorliegen, dadurch, daß alle zwölf Zinnatome oktaedrisch koordiniert sind. Weitere primäre Baueinheiten^[6] sind vier je drei Zinnatome verbrückende Sauerstoffatome, wobei das Sauerstoffatom die Spitze einer dreiseitigen Pyramide bildet, sowie 24 je zwei Zinnatome verbrückende Hydroxygruppen.

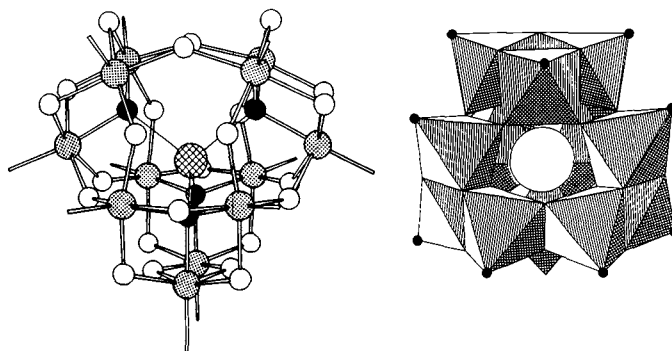


Abb. 1. Kristallstruktur des $[(i\text{PrSn})_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{4+}$ -Ions mit dem darin eingelagerten Natrium-Ion. Links: Kugel-Stab-Modell: offene Kugeln = OH-Gruppen, schwarze Kugeln = O-Atome, gepunktete Kugeln = Sn, gerasterte Kugel = Na^+ -Ion; der Übersichtlichkeit halber wurden die Atome der Isopropylgruppen nicht dargestellt, sondern nur ihre relative Lage zum Sn-O-Grundgerüst durch einen Bindungsstab angedeutet. Beobachtete Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$, gemittelte Werte/Anzahl der Einzelwerte in Klammern: Na-O 233.9–243.8 (240.2/4), O-Na-O = 104.0–113.6 (109.4/12); Sn-O = 204.3–218.5 (210.8/12), Sn-O-Sn = 101.7–108.9 (105.3/14); Sn-OH = 199.1–221.9 (211.5/48), Sn-OH-Sn = 101.4–110.6 (105.3/14), 137.1–146.9 (141.6/10). Rechts: Polyedermodell: schwarze Kugeln = Position eines organischen Restes, offene Kugel = Na^+ -Ion; Blick auf den zehngliedrigen Sn-O-Ring.

Der Hohlraum im Innern des Zinn-Sauerstoff-Käfigs wird begrenzt durch die vier μ_3 -O-Atome, die in ihrer Mitte ein Natrium-Ion tetraedrisch einschließen. Die O-Na-Abstände betragen im Mittel 240.2 pm, die O-Na-O-Winkel 109.5° . Eine solch niedrige Koordination eines Natrium-Ions ist ungewöhnlich, jedoch nicht unmöglich^[7]. Im vorliegenden Fall wird sie sicherlich durch die topologischen Gegebenheiten innerhalb des Sn-O-Käfigs erzwungen.

Käfigförmige Metall-Sauerstoff-Cluster mit zwölf oktaedrisch koordinierten Metallatomen und einem tetraedrisch koordinierten Metall- oder Nichtmetall-Ion im Zentrum finden sich auch bei den Hetero- und Isopolykationen und -anionen, die den verschiedenen Keggin-Strukturtypen angehören. Die strukturelle Verwandtschaft von **2** mit diesen Verbindungen wird anhand des Polyedermodells in Abbildung 1 rechts deutlich. Hier wie dort setzt sich das dodecamere Ion aus vier trimeren Baueinheiten zusammen, in denen jedes Oktaeder über zwei gemeinsame Kanten mit den beiden anderen verbunden ist^[8]. Im Gegensatz zum Heteropolyanion

[*] Dr. H. Reuter
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Zur Hydrolyse von Monoorganozinn-trihalogeniden, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 3. Mitteilung: H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* 373 (1989) 173. DMSO = Dimethylsulfoxid.

$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($\cong [(\text{W}^{\text{okt}}\text{O})_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-O})_{24}(\text{P}^{\text{tet}})]^{3-}$) vom α -Keggin-Strukturtyp^[9], bei dem jeweils eine trimere Baueinheit über zwei gemeinsame Ecken mit allen drei anderen Trimeren verknüpft ist, und das dem ε -Keggin-Strukturtyp analogen Isopolykation $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ($\cong [(\text{H}_2\text{O-Al}^{\text{okt}})_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-OH})_{24}(\text{Al}^{\text{tet}})]^{7+}$), bei dem jede trimere Baueinheit über eine gemeinsame Kante mit allen anderen drei verbunden ist^[10], ist im vorliegenden Fall ein trimeres Bauelement über gemeinsame Ecken mit den drei anderen verbunden, die ihrerseits untereinander kantenverknüpft sind. Es ist damit isostrukturell zum Heteropolyanion $[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ ($\cong [(\text{V}^{\text{okt}}\text{O})_2(\text{W}^{\text{okt}}\text{O})_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-O})_{24}(\text{P}^{\text{tet}})]^{5-}$) vom γ -Keggin-Strukturtyp^[11].

2 ist über Wasserstoffbrücken mit zehn DMSO-Molekülen verbunden. Hieran sind mit wenigen Ausnahmen (siehe unten) alle $\mu_2\text{-OH}$ -Gruppen beteiligt, in einem Fall liegt jedoch zwischen der Hydroxylgruppe und dem Lösungsmittelmolekül ein einzelnes Wassermolekül dazwischen. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, wird durch diese Lösungsmittelmoleküle die von den Isopropylgruppen gebildete apolare organische Hülle um das polare Zinn-Sauerstoff-Grundgerüst vervollständigt. Das so „solvatisierte“ Kation liegt im



Abb. 2. Kalottenmodell des $[(\text{iPrSn})_2\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{4+}$ -Ions und seiner näheren Umgebung: Zinn = türkis, Sauerstoff = rot, Kohlenstoff = schwarz, Wasserstoff = weiß, Schwefel = gelb, Chlor = grün; zur besseren Verdeutlichung der Funktion der Lösungsmittel-Moleküle wurde das Strukturmodell um die Wasserstoffatome ergänzt. Interatomare Abstände [pm]: $\text{DMSO} \cdots \text{HO}$: 246.1–298.6, $\text{DMSO} \cdots \text{H}_2\text{O}$ = 276.6, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HO}$: 248.0, $\text{Cl} \cdots \text{HO}$: 324.2–345.1.

Kristallverband nicht isoliert vor, sondern ist über Chlorid-Ionen zu einem stark gewellten, eindimensionalen Strang verknüpft. Die Bindung erfolgt auch in diesem Fall über Wasserstoffbrücken, die aufgrund des größeren Ionenradius des Chlorid-Ions und seiner geringen Acceptor-eigenschaften jedoch deutlich länger sind.

Das zweite bemerkenswerte Strukturelement von **1** im Kristall ist das komplexe Anion $\text{Ag}_7\text{I}_{11}^{4-}$ **3**, das sich als eindimensionales, verdrehtes Doppelband $[\text{Ag}_7\text{I}_{11}^{4-}]$ aus flächenverknüpften Iodid-Tetraedern beschreiben läßt. Dieser Anionenstrang ist in der yz -Ebene streng parallel zum Kationenstrang ausgerichtet (Abb. 3b), ohne daß zwischen beiden Strängen bindende Kräfte bestehen, die über normale van-der-Waals-Wechselwirkungen hinausgehen.

Während die Iodid-Lagen röntgenographisch sehr genau bestimmt werden konnten, war dies bei den Ag^+ -Ionen nur bedingt möglich^[12]. In dem hier vorgestellten Strukturmodell wurden insgesamt 18 Ag^+ -Lagen (Besetzungsfaktoren von 1.00 bis 0.15) berücksichtigt, die sich zum Teil im Zentrum der Iodid-Tetraeder befinden, zum Teil auch in Richtung auf eine verknüpfende Tetraederfläche ausgelenkt sind. Von den insgesamt 19 kristallographisch unabhängigen Te-

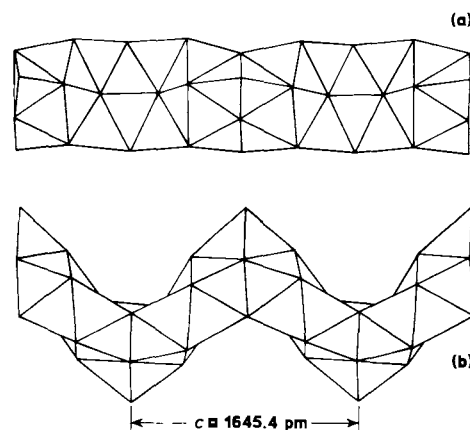


Abb. 3. Polyedermodell des $[\text{Ag}_7\text{I}_{11}]^{4-}$ -Ions in Aufsicht (a) und Seitenansicht (b); der Übersichtlichkeit halber sind jeweils nur die von den Iodid-Ionen gebildeten, flächenverknüpften Tetraeder dargestellt; die Lagen aller Silber-Ionen befinden sich innerhalb dieses eindimensionalen Doppelbandes; interatomare Abstände [pm], Mittelwerte/Anzahl der Einzelwerte in Klammern: $\text{I} \cdots \text{I}$ 409.5–521.2 (470.6/41), $\text{Ag} \cdots \text{I}$ 243.8–330.0 (288.8/72); zwischen den einzelnen Anionensträngen sowie zwischen diesen und den „solvatisierten“ Kationenverbänden bestehen keine Wechselwirkungen, die über normale van-der-Waals-Wechselwirkungen hinausgehen.

traedern pro asymmetrischer Einheit sind daher fast alle teil- oder vollbesetzt.

Mit diesen Struktureigenschaften erfüllt **3** die wesentlichen Voraussetzungen eines Festkörperelektrolyten, so daß zu erwarten ist, daß die Verbindung eine beträchtliche eindimensionale Silber-Ionen-Leitfähigkeit^[13] aufweist.

Arbeitsvorschrift

In einem 100 mL-Erlenmeyer-Kolben werden in 35 mL DMSO unter starker Wärmeentwicklung zunächst 5.64 g (37.6 mmol) NaI und nach dem Abkühlen 12.2 g (52.0 mmol) AgI gelöst. Danach werden 9.22 g (37.7 mmol) $i\text{PrSn}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$ [2a] zugegeben und die Suspension unter Rühren auf ca. 80 °C erwärmt, wobei die Organozinnverbindung langsam in Lösung geht. Nach 2 h wird heiß von einer kleineren Menge Ungelöstem abfiltriert und die klare, dunkelrote Lösung an der Luft stehen gelassen. 1 scheidet sich, neben anderen noch nicht untersuchten kristallinen Phasen, im Laufe von mehreren Wochen als große, dunkelrote, an der Luft sich langsam zersetzende Kristalle ab [14].

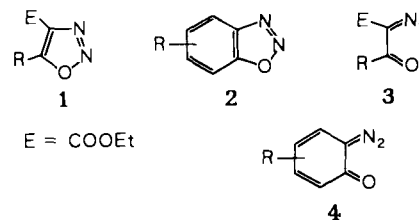
Eingegangen am 3. Juni 1991 [Z 4587]

- [1] a) V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5959; b) A. Müller, M. Penk, M. Rohlfing, E. Krickmeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **102** (1990) 928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 926.
- [2] a) H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 173; b) H. Puff, H. Reuter, *ibid.* **373** (1989) 173.
- [3] a) V. Chandrasekhar, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1970; b) V. Chandrasekhar, C. G. Schmid, S. D. Burton, J. M. Holmes, R. O. Day, R. R. Holmes, *ibid.* **26** (1987) 1050; c) R. R. Holmes, C. G. Schmid, V. Chandrasekhar, R. O. Day, J. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1408; d) R. O. Day, V. Chandrasekhar, K. C. K. Swamy, J. M. Holmes, S. D. Burton, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2887.
- [4] a) R. O. Day, J. M. Holmes, V. Chandrasekhar, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 940; b) K. C. K. Swamy, R. O. Day, R. R. Holmes, *ibid.* **109** (1987) 5546; c) R. R. Holmes, K. C. K. Swamy, C. G. Schmid, R. O. Day, *ibid.* **110** (1988) 7060; d) K. C. K. Swamy, C. G. Schmid, R. O. Day, R. R. Holmes, *ibid.* **110** (1988) 7067.
- [5] Kompakter, dunkelroter Kristall; Abmessungen: $0.28 \times 0.35 \times 0.31 \text{ mm}^3$; $\text{C}_{56}\text{H}_{170}\text{Ag}_7\text{ClI}_{11}\text{NaO}_{36}\text{S}_{10}\text{Sn}_{12}$; $M_r = 5422.47$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 2602.4(4)$, $b = 3621.7(4)$, $c = 1645.4(1) \text{ pm}$, $\beta = 107.55(1)^\circ$, $V = 14.786 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.436 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 52.30 \text{ cm}^{-1}$, Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung 0.71069 \AA , Graphit-Monochromator, ω -2 θ -Scans bis $2\theta_{\text{max}} = 54.0^\circ$ bei $T = 200(2) \text{ K}$; 19 530 gemessene Reflexe, davon 18 765 symmetrieunabhängig ($R_m = 0.0617$) und 11 550 mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ als beobachtet eingestuft, konventionelle Korrektur bzgl. Intensitätsabfall, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Lösung der Struktur mit den Direkten Methoden des Programms SHELXS-86 [15 a] und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen mit dem Programm SHELX-76 [15 b]; Verfeinerung nach der Methode

der kleinsten Fehlerquadrate (block-diagonal) des Programms SHELX-400 [15 c]; 947 verfeinerte Parameter, Verhältnis Daten/Parameter: 12,20; $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.103$; $R_w = \sum [w||F_o| - |F_c||] / \sum w|F_o| = 0.088$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$; Restelektronendichte $\leq 1.536 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ innerhalb des $[\text{Ag}_7\text{I}_{11}]^{4-}$ -Ions; Fehlordnungen im Bereich der Lösungsmittelmoleküle und bei den Silber-Ionen; die Zeichnungen wurden mit dem Programm KPLLOT [15 d] entworfen und mit den Programmen ORTEP [15 e] (Abb. 1 a, 3) und SCHAKAL-88 [15 f] (Abb. 2) ausgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55576, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] Eingebunden in die Molekülstruktur finden sich an sekundären Baueinheiten neben den für Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen charakteristischen, nahezu planaren Sn-O-Vierringen mit spitzen Winkeln am Zinn und stumpfen an den Sauerstoff-Atomen sowie den Sn-O-Sechsringen mit Halbsessel-Konformation [2 b], als neue, bisher unbekannte Struktur motive mehr oder weniger stark gewellte, acht- und zehngliedrige Sn-O-Ringe.
- [7] Vgl. die Zusammenstellung bei R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751.
- [8] Zu den Möglichkeiten der Ecken- und Kantenverknüpfung von vier trimeren Baueinheiten und deren Realisierung im Festkörper vgl. H. G. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford 1984, S. 520 ff.; bezüglich der strukturellen Beschreibung der Keggin-Isomere über die sukzessive Rotation der trimeren Einheiten vgl. M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* 103 (1991) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 34.
- [9] G. M. Braun, M.-R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 1038.
- [10] a) G. Johansson, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 771; b) G. Johansson, *Ark. Kemi* 20 (1963) 305; c) G. Johansson, *ibid.* 20 (1963) 321.
- [11] P. J. Domaille, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2108.
- [12] Vgl. S. Geller, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 87.
- [13] Vgl. X. Sishen, S. Geller, *J. Solid State Chem.* 68 (1987) 73.
- [14] Aufgrund der sehr inhomogenen Zusammensetzung des Kristallits, die von einer starken gegenseitigen Verwachsung der einzelnen Phasen begleitet ist, wurde zur Bestätigung des röntgenographischen Befundes der Sn-, I- und Ag-Gehalt des verwendeten Einkristalls mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) bestimmt. Das so ermittelte Verhältnis von 1:1.02:0.55 stimmt im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode recht gut mit dem aus der Elektronendichte berechneten Verhältnis überein. Die Formulierung des Anions 3 als $[\text{Ag}_7\text{I}_{11}]^{4-}$ setzt voraus, daß alle zweifach verbrückenden Sauerstoffatome von 2 protoniert sind und daß es sich bei dem Solvat-Sauerstoffatom um das Sauerstoffatom eines Wassermoleküls handeln muß. Dies stimmt mit dem beobachteten Muster der Wasserstoffbrückenverbindungen überein.
- [15] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-86: Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen 1986; b) G. M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976; c) G. M. Sheldrick, *SHELX-400: Program for Crystal Structure Determination*; erweitert von R. Rabinovich, K. Reich, Rehovot 1976; d) R. Hundt, *KPLLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979; e) C. K. Johnson, *ORTEP: A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969; f) E. Keller, *SCHAKAL-88, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.

skopischer Methoden konnte die Strukturdiskussion jedoch zugunsten der isomeren α -Diazocarbonyl-Verbindungen 3 bzw. der *o*-Chinondiazide 4 entschieden werden^[2].

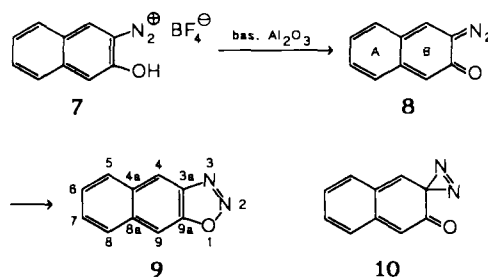


Erst in jüngerer Zeit konnten Schulz und Schweig^[3, 4] für die Stammverbindung *o*-Chinondiazid 5 in der Gasphase und unpolaren Solventien die Bildung eines Valenzisomer-Gleichgewichts^[5] mit Benzo[1,2,3]oxadiazol 6 nachweisen und damit einen ersten experimentellen Hinweis auf die Existenz dieses fünfgliedrigen Heterocyclus liefern.



Das bei der Deprotonierung des Diazoniumtetrafluoroborats 7 zu erwartende *o*-Chinondiazid 8 enthält neben dem *o*-chinoiden Strukturelement B zusätzlich die *o*-Chinonbismethid-Teilstruktur A. Der Übergang zum Naphtho[2,3-*d*][1,2,3]oxadiazol 9 würde beide energetisch ungünstigen Partialstrukturen zugunsten des Naphthalin-Systems aufheben, so daß die Cyclisierung zu 9 besonders günstig erscheint.

Wir haben die Deprotonierung von 7^[6] an basischem Aluminiumoxid durchgeführt und das durch Verunreinigungen leicht gefärbte Produkt bei ca. 10 °C im Vakuum sublimiert. Der erhaltene weiße bis schwach zitronengelbe Feststoff ist im Dunkeln bei -20 °C für einige Tage beständig. Seine spektroskopischen Daten schließen sowohl die *o*-Chinondiazid-Struktur 8 wie auch die ebenfalls denkbare α -Carbonyldiazirin-Struktur 10^[7] aus, stimmen jedoch mit 9 überein. Somit ist 9 unseres Wissens das erste in Substanz isolierte 1,2,3-Oxadiazol.



Naphtho[2,3-*d*][1,2,3]oxadiazol **

Von Achim Blocher und Klaus-Peter Zeller*

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Frühgeschichte der „Diazoanhydride“, die bei der Diazotierung von α -Amino- β -ketoestern und *o*-Aminophenolen anfallen, ist von einer Auseinandersetzung über die Konstitution dieser Verbindungen geprägt^[1]. Viele Gründe sprachen zunächst für das Vorliegen von 1,2,3-Oxadiazolen des Typs 1 bzw. 2. Spätestens mit der Anwendung spektro-

Im IR-Spektrum (KBr) fehlen die für *o*-Chinondiazide typischen intensiven Banden für die Diazo- und Carbonylfunktion. Wird der KBr-Preßling wenige Minuten dem Tageslicht ausgesetzt und erneut vermessen, so erscheinen intensive Banden bei 2090 ($\nu(\text{C}=\text{N}=\text{N})$) und 1627 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$), was die photochemische Ringöffnung 9 \rightarrow 8 belegt. Wird die Probe 30 Minuten bei 20 °C unter Lichtausschluß gehalten, so erhält man das unveränderte Ausgangsspektrum zurück.

[*] Prof. Dr. K.-P. Zeller, Dipl.-Chem. A. Blocher
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle, W-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.