

- der kleinsten Fehlerquadrate (block-diagonal) des Programms SHELX-400 [15c]; 947 verfeinerte Parameter, Verhältnis Daten/Parameter: 12.20; $R = \sum ||F_0|| - |F_c|| / \sum |F_0|| = 0.103$; $R_w = \sum \sqrt{w} ||F_0|| - |F_c|| / \sum \sqrt{w} |F_0|| = 0.088$ mit $w = 1/a^2(F_0)$; Restelektronendichte $\leq 1.536 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ innerhalb des $[\text{Ag}, \text{I}_{11}]^{4-}$ -Ions; Fehlordnungen im Bereich der Lösungsmittelmoleküle und bei den Silber-Ionen; die Zeichnungen wurden mit dem Programm KPLT [15d] entworfen und mit den Programmen ORTEP [15e] (Abb. 1a, 3) und SCHAKAL-88 [15f] (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 Halbessel-Konformation [2b], als neue, bisher unbekannte Strukturmotive 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. 520ff.; 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 Kristallisats, die von einer starken gegenseitigen Verwachung 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 Elektronendichten berechneten Verhältnis überein. Die Formulierung des Anions 3 als $[\text{Ag}, \text{I}_{11}]^{4-}$ setzt voraus, daß alle zweifach verbrückenden Sauerstoffatome von 2 protoniert sind und daß es sich bei dem Solvat-Sauerstoffatom um das Sauerstoffatom eines Wasserstoffatoms 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, *KPLT: 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.

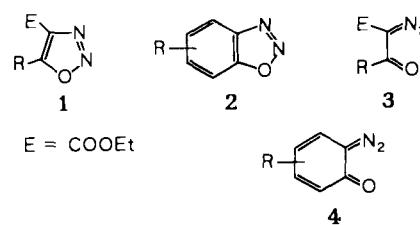
Naphtho[2,3-d][1,2,3]oxadiazol **

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-

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

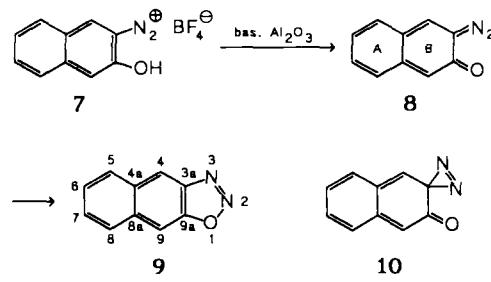


Erst in jüngerer Zeit konnten Schulz und Schweig^[3, 4] für die Stammverbindung *o*-Chinondiazid 5 in der Gasphase und unpolaren Solventien die Bildung eines Valenzisomeren-Gleichgewichts^[5] mit Benzo[1,2,3]oxadiazol 6 nachweisen und damit einen ersten experimentellen Hinweis auf die Existenz dieses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



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 → 8 belegt. Wird die Probe 30 Minuten bei 20 °C unter Lichtauschluß 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.

Das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum weisen Verbindung **9** als 2,3-disubstituiertes Naphthalin-Derivat aus; für diese Struktur spricht vor allem das am stärksten tieffeldverschobene ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 148.7$, das bei deutlich höherem Feld liegt als ein Carbonyl-C-Atom von *o*-Chinondiaziden, welches gewöhnlich eine chemische Verschiebung um $\delta = 180$ zeigt^[8].

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **9**.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 1626 (m), 1611 (m), 1594 (m), 1503 (m), 1464 (s), 1457 (s), 1443 (m), 1376 (m), ...

Nach 7minütiger direkter Bestrahlung des KBr-Preßlings mit Fensterglas-gefiltertem Sonnenlicht [a]: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2090 (s), 1718 (s), 1700 (s), 1696 (s), 1684 (s), 1675 (m), 1627 (s), 1617 (m), 1601 (m), 1576 (m), 1565 (m), 1560 (m), 1499 (s), 1457 (s), ...

^1H -NMR (200 MHz, CDCl $_3$, -20°C): $\delta = 8.58$ (s, 1H; H-9), 8.04–8.01 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz; H-5 oder H-8), 7.97–7.94 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz; H-5 oder H-8), 7.91 (s, 1H; H-4), 7.63–7.57 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz; H-6 oder H-7), 7.51–7.45 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz; H-6 oder H-7)

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl $_3$, -20°C): $\delta = 148.7$ (C-9-a), 137.6 (C-3-a), 135.7, 130.0 (C-4-a, 8-a), 129.4, 128.8, 128.0, 125.1 (C-5, 6, 7, 8), 121.2 (C-4), 103.8 (C-9)

UV/VIS (*n*-Heptan): λ_{max} (log ϵ) = 358 (3.37), 311 (4.00), 298 (3.84), 286 (3.56), 239 (4.54), 213 (4.54) nm

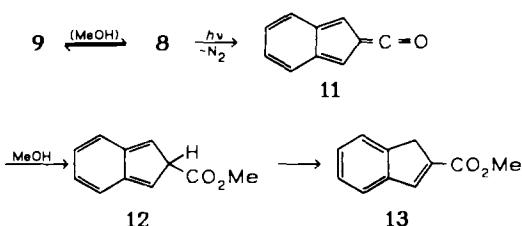
UV/VIS (95% Methanol/5% *n*-Heptan) [b]: λ_{max} (log ϵ) = 547 (3.07), 335 (3.70), 312 (3.76), 298 (3.73), 246 (4.43), 213 (4.33), 198 (4.03), 192 (3.98) nm

[a] Photochemische Valenzisomerisierung zu **8**. [b] Bildung eines Valenzisomer-Gleichgewichts zwischen **8** und **9**.

Im 70 eV-Massenspektrum (m/z , rel. Int.) sind neben dem Signal für das Molekül-Ion M^{\oplus} (170, 10%) auch intensive Signale der Fragment-Ionen $[M - \text{N}_2]^{\oplus}$ (142, 100) und $[M - \text{N}_2 - \text{CO}]^{\oplus}$ (114, 14) enthalten.

Das UV/VIS-Spektrum von **9** in *n*-Heptan zeigt einen ähnlichen Habitus wie das des in Lösung nachgewiesenen Benzo[1,2,3]oxadiazol **6**^[4]. Die Bandenlagen sind erwartungsgemäß langwellig verschoben. Im polaren Methanol ändert sich das Spektrum signifikant, was wir analog zu den Verhältnissen im System **5** \rightleftharpoons **6**^[4] mit der teilweisen Ringöffnung zu **8** erklären. Die Absorption im Sichtbaren ($\lambda_{\text{max}} = 547$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 1200$) bleibt im Gegensatz zu den kurzwelligeren Absorptionen bei der Rückkehr zum unpolaren *n*-Heptan bestehen und beruht daher wahrscheinlich auf einem Sekundärprodukt des ringgeöffneten *o*-Chinondiazids **8**.

Die Photolyse^[9] einer 4.7×10^{-3} molaren Lösung von **9** in Methanol liefert als Hauptprodukt 2-Indencarbonsäuremethylester **13** (59% Ausbeute)^[10]. Wie von den UV/VIS-Spektren nahegelegt wird, bildet sich in Methanol ein Valenzisomer-Gleichgewicht mit **8**. Außerdem kann, wie bereits erwähnt, **8** photochemisch aus **9** entstehen. Wir nehmen daher an, daß die beobachtete Denitrogenierung und Ringverengung als übliche Wolff-Umlagerung^[11] eines *o*-Chinondiazids verläuft und zunächst das Keten **11** sowie der Ester **12**^[12] gebildet werden.



Arbeitsvorschrift

9: Eine Lösung von 100 mg (0.388 mmol) **7** in ca. 80 mL Methanol wird bei ca. 20°C auf ca. 3 mL eingengefüllt und anschließend auf eine gekühlte Säule (ca.

10°C), gefüllt mit 100 g basischem Al₂O₃ (Woelm B, Aktivitätsstufe 1), aufgetragen und sofort eluiert (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 1:1). Nach Einen gen des Eluats erhält man 74 mg Rohprodukt, welches, in wenig wasserfreiem Dichlormethan gelöst, in eine Sublimationsapparatur überführt wird. Anschließend wird unter Lichtausschluß (Badtemperatur ca. 10°C, Kühlflingertemperatur –70°C, 0.01 Torr) sublimiert. Ausbeute: 14.3 mg (22%). Beim Aufbewahren im Dunkeln bei –20°C kann spektroskopisch nach zwei Tagen keine Veränderung festgestellt werden. Bei 20°C verfärbt sich **9** allmählich braun, ab 77°C zersetzt es sich explosionsartig.

Ein eingegangen am 11. Dezember 1990 [Z 4319]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:
7, 136445-42-6; **9**, 70304-47-1; **13**, 17332-04-6.

- [1] Für einen kurzen historischen Überblick zu diesem reizvollen Konstitutionsproblem siehe L. C. Behr in R. H. Wiley (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 17*, Interscience Publishers, New York 1962, S. 235.
- [2] M. Regitz, *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977.
- [3] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* 91 (1979) 737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 692.
- [4] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 509.
- [5] Die Valenzisomerisierung **5** \rightarrow **6** kann als pericyclische 1,5-Elektronen-cyclisierung aufgefaßt werden: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947.
- [6] Darstellung durch Diazotierung von 3-Amino-2-hydroxynaphthalin analog zu M. P. Doyle, W. J. Bryker, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1572. Umkristallisieren aus Aceton/*n*-Pentan (2:1). Ausbeute 82% **7**, $F_p = 143$ –144°C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2244$ cm $^{-1}$ (C=N=N).
- [7] Einige α -Carbonyldiazirine sind durch photochemische Valenzisomerisierung von α -Diazocarbonsäureamiden erhältlich: R. A. Franich, G. Lowe, J. Parker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 2034; E. Voigt, H. Meier, *Angew. Chem.* 87 (1975) 109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 103.
- [8] Vgl. beispielsweise R. Radeglia, J. Egler, A. Hauser, S. Simova, J. Schraml, *Z. Chem.* 24 (1984) 259.
- [9] Hanovia 450 W-Mitteldrucklampe, Pyrex-Filter.
- [10] Identifiziert durch Vergleich mit authentischem **13** ($F_p = 80$ °C): J. Vebrel, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1982 116; ^{13}C -NMR: B. Eliasson, U. Edlund, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1981 403.
- [11] H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 87 (1975) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 32.
- [12] Sowohl das Keten **11** wie auch der Ester **12** weisen eine interessante *o*-Chinonbismethid-Struktur auf. Eine Matrix-Isolierung sowie Afsangsexperimente sind geplant.

$[\text{FCNF}]^+[\text{AsF}_6]^-$, ein Salz des linearen 22-Valenzelektronen-Kations $[\text{FCNF}]^+**$

Von Inis C. Tornieporth-Oetting, Petra Gowik und Thomas M. Klapötke *

Neue und sehr einfache anorganische Kationen können immer noch gefunden werden^[1, 2]. Kürzlich berichteten Pyykkö und Runeberg^[3] über eine ab-initio-Studie des bislang unbekannten 22-Valenzelektronen-Kations $[\text{FCNF}]^+$ und sagten für dieses eine lineare Anordnung der Atome voraus. Dies regte uns zur Synthese eines $[\text{FCNF}]^+$ -Salzes an. Wir gingen

[*] Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke, Dipl.-Chem. I. C. Tornieporth-Oetting, Dr. P. Gowik
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL-636/2-1), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Solvay Fluor und Derivate GmbH und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Pyykkö für initierende Hinweise [3] und Herrn Prof. Dr. H. Bürger für die Zusendung eines Preprints [18]. Herrn Prof. Dr. H. Willner und Herrn Dipl.-Chem. J. Schaebs danken wir für die Ermöglichung und Durchführung einer ^{19}F -NMR-Messung und Herrn Prof. Dr. O. Glemser für eine Spende von ClF_3 .