

Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von (4) in  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  und 25 MHz. Innerer Standard  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  [8]. Angegeben sind  $\delta$ -Werte.

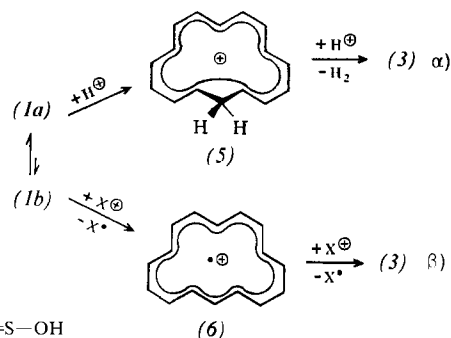
2. Laut dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum induziert das Magnetfeld in (3) einen diamagnetischen Ringstrom: Fünf innere Protonen erscheinen bei hohem, elf äußere bei tiefem Feld. Die beiden Triplets bei  $\tau=14.10$  (2H) und 14.48 (1H) ( $J=12.5$  Hz), die wir den Protonen H-4/H-14 bzw. H-1 zuordnen, beweisen ebenfalls ein System mit cyclisch delokalisierten  $\pi$ -Bindungen. Das komplexe Triplett bei  $\tau=12.58$  (2H) ist der X-Teil eines AA'BXX'-Systems. Im übrigen vereinfachen sich die Signale der inneren Protonen zu drei Singulets bei der Einstrahlung auf die Absorptionsbande um  $\tau=-0.70$ .

3. Der Schwerpunkt der neun  $^{13}\text{C}$ -Absorptionssignale von (3) liegt um  $\delta=-100.7$  ppm (mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als Standard oder bei  $\delta=-24.7$  ppm mit Benzol als Standard). Dieser Wert fällt genau auf die Gerade, die man erhält, wenn man die gefundenen  $^{13}\text{C}$ -Signale von monocyclischen neutralen oder geladenen Aromaten gegen die jeweiligen  $\pi$ -Elektronendichten pro C-Atom aufträgt<sup>[9]</sup>.

4. Die relative Intensität der  $^{13}\text{C}$ -Signale (2:2:2:2:1:2:2:1) beweist eine Struktur mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie. Die Zuordnung einzelner  $^{13}\text{C}$ -Signale (Abb. 1) wurde durch selektive  $^1\text{H}$ -Entkopplungsexperimente erhalten.

Für die Entstehung von (3) aus (1) unter den angegebenen Bedingungen können wenigstens zwei Möglichkeiten diskutiert werden<sup>[10]</sup>. Nach  $\alpha$ ) entsteht primär ein Homo[15]-annulenylium-Kation (5). Anschließende Protonierung einer C—H-Bindung der Methylengruppe bringt unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung (3) hervor. Gemäß  $\beta$ ) wirkt das Proton oder die konjugate Säure des Schwefeldioxids ( $\text{OSOH}^+$ ) als Oxi-

dationsmittel. Das Radikalkation (6) ist demnach eine Zwischenstufe. Nach  $\alpha$ ) bildet sich molekularer, nach  $\beta$ ) ( $\text{X}=\text{H}$ ) elementarer Wasserstoff. Trotz sorgfältiger Suche konnte kein Wasserstoffgas bei der Darstellung von (3) nachgewiesen werden.



$\text{X}=\text{H}$  oder  $\text{O}=\text{S}-\text{OH}$

Versuche, (3) mit  $\text{NaOAc}/\text{CH}_3\text{OH}$  abzufangen, führten bislang nur zu nicht definierbaren, polymeren Folgeprodukten.

Wir planen, (1) mit schwächeren Säuren und in anderen Lösungsmitteln in (5) zu überführen sowie (1) elektrochemisch zu oxidieren.

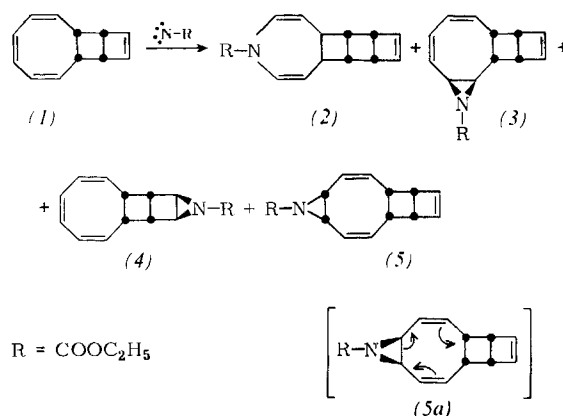
Eingegangen am 15. Januar 1973 [Z 786 b]

## Ein Aza[13]annulen<sup>[11][\*\*]</sup>

Von Gerhard Schröder, Günter Frank und Jean F. M. Oth<sup>[\*]</sup>

Isoelektronisch mit dem aromatischen [14]Annulen<sup>[2]</sup> sind Oxa- und Aza[13]annulene. Sie zählen zur Gruppe der höhergliedrigen Heteroannulene ( $\text{C}_n\text{H}_n\text{X}$ , z. B.  $n=8$ ,  $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{R}^{[3]}$ ,  $n=16$ ,  $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{R}^{[4]}$ ). Diese Verbindungsklasse wird seit einigen Jahren aus mehreren Gründen (z. B.  $\pi$ -Elektronenstruktur, intramolekulare Umlagerungsreaktionen) untersucht<sup>[3-5]</sup>. Wir berichten über Synthese und Eigenschaften eines *N*-Äthoxycarbonyl-aza[13]annulens (8).

Der tricyclische Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  (1)<sup>[6]</sup> reagiert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $10-20^\circ\text{C}$  mit *N*-Äthoxycarbonylnitren (aus *N*-*p*-Nitrobenzolsulfonyloxurethan und Triäthylamin<sup>[7]</sup>) zu den Addukten (2)–(5), die durch mehrmalige



[\*] Prof. Dr. G. Schröder und Dipl.-Chem. G. Frank  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee  
Prof. Dr. J. F. M. Oth  
Organisch-Chemisches Institut der ETH Zürich (Schweiz)

[\*\*] Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG danken wir für das Cyclooctatetraen.

[1] Annulene, 19. Mitteilung. – 18. Mitteilung: G. Schröder, G. Plinke, D. M. Smith u. J. F. M. Oth. Angew. Chem. 85, 350 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 4 (1973).

[2] T. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3785 (1960); T. Schaefer u. W. G. Schneider, Can. J. Chem. 41, 966 (1963).

[3] J. F. M. Oth u. G. Schröder, J. Chem. Soc. B 1971, 904.

[4] J. F. M. Oth, G. Anthoine u. J.-M. Gilles, Tetrahedron Lett. 1968, 6265; J. F. M. Oth, H. Baumann, J.-M. Gilles u. G. Schröder, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3498 (1972).

[5] Von den Annulendiyl-Dikationen ist bislang nur das Tetramethyl-derivat des Cyclobutadiendiyl-Dikations bekanntgeworden. Es wurde bei der Umsetzung von 3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten mit  $\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{ClF}$  erhalten: G. A. Olah, J. M. Bollinger u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3667 (1969).

[6] a) G. Schröder u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. 1966, 4083; J. F. M. Oth u. J.-M. Gilles, ibid. 1968, 6259; b) in Lösung liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der 4-*trans*- (1a), 75% und 5-*trans*-Konfiguration (1b), 25% von (1) vor [6a].

[7] J. L. v. Rosenberg, J. E. Mahler u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2842 (1962); S. Winstein, H. D. Kaesz, C. Kreiter u. E. C. Friedrich, ibid. 87, 3267 (1965).

[8]  $\delta$  ist folgendermaßen definiert:  $\delta = 10^6 \cdot (v_0 - v)/v_0$ ;  $v_0$  = Resonanzfrequenz des Standards;  $v$  = Resonanzfrequenz des beobachteten Signals bei gleicher Feldstärke  $H_0$ : J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw Hill, New York 1959.

[9] H. Spiesscke u. W. G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.

[10] a) Es ist schon länger bekannt, daß polykondensierte Aromaten mit starken Säuren, u. a. auch Supersäuren, über Radikalkationen zu Dikationen oxidiert werden: D. M. Brouwer u. J. A. van Doorn, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 1110 (1972), dort weitere Lit.; b) Heptafulvalen läßt sich zum Diropylium-Ion oxidieren: H. Volz u. M. Volz-de Leca, Liebigs Ann. Chem. 750, 136 (1971), dort weitere Lit.

Tabelle 1. Daten der Verbindungen (2)–(5).

Verb. Ausb. [8]	Ausb. [a] [%]	Fp [°C]	<sup>1</sup> H-NMR, τ [ppm] [b]	UV, λ [nm] (e) [c]
(2)	≈ 7	69–70	3.25 (2H/pseudo-d; J = 10 Hz) 3.48 (2H/schmales m) 5.31 (2H/pseudo-d; J = 10 Hz) 5.75 (2H/q; J = 7 Hz) 6.60, 6.92, 7.52 (je 2H/je ein m) 8.66 (3H/t; J = 7 Hz)	231 (19000)
(3)	≈ 22	flüssig	3.50 (2H/m) 3.90–4.80 (4H/m) 5.92 (2H/q; J = 7 Hz) 6.54 (3H/m) 7.03 (1H/m) 7.55 (2H/m) 8.74 (3H/t; J = 7 Hz)	225 (4000) Sch
(4)	≈ 13	73	4.21 (6H/m) 5.90 (2H/q; J = 7 Hz) 6.37 (2H/m) 6.67 (2H/pseudo-d) 7.15 (2H/m) 8.75 (3H/t; J = 7 Hz)	253 (1500)
(5)	≈ 5.2	68	3.67 (2H/schmales m) 4.57 (4H/pseudo-s) 5.95 (2H/q; J = 7 Hz) 6.21 (2H/m) 6.67 (2H/m) 7.03 (2H/pseudo-s) 8.75 (3H/t; J = 7 Hz)	nur Endabsorption

[a] Bezogen auf umgesetztes (1).

[b] 60-MHz-Spektrum, in CCl<sub>4</sub>, mit TMS als innerem Standard.

[c] In Methanol.

Trockensäulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>; Pentan/Äther 30:1 bis 4:1) und Umkristallisation abgetrennt und rein erhalten werden (Tabelle 1) [die Numerierung (2)–(5) folgt dem Retentionsvolumen bei der Säulenchromatographie].

Laut NMR-Spektrum ist (3) ein asymmetrisches Molekül, (2), (4) und (5) haben dagegen eine Symmetrieebene. Verläuft die Äthoxycarbonylnitrenaddition an (1) analog der Epoxidierung<sup>[9]</sup>, so steht der Aziridinring in (3) und (4) *syn* und in (5) *anti* zu den Cyclobutylprotonen. Die Entstehung von (5a) mit *syn*-Anordnung des Dreirings ist nur indirekt durch (2) nachweisbar. (2) bildet sich aus (5a) über eine Cope-Umlagerung im Sinne der eingezeichneten Pfeile<sup>[10]</sup>.

Das chromophore Siebenringsystem in (2) und Achtringsystem in (4) laden zu Photolysereaktionen ein, die jeweils mit ca. 500 mg (2) bzw. (4) und einer Niederdruck-UV-Lampe bei –70°C in ca. 1.2 l Äther durchgeführt wurden. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (–10 bis 0°C; Pentan/Äther) und evtl. Umkristallisation. Aus (2) erhält man Benzol (ca. 90%), *N*-Äthoxycarbonylazepin (6)<sup>[11]</sup> (ca. 45%), eine nicht identifizierte gelbe Flüssigkeit (ca. 3%) und ein leuchtend gelbes, kristallines Konstitutionsisomer von (6), dem wir – unter Vorbehalt – die Struktur (7) zuordnen. Mit (7) stehen das NMR- und UV-Spektrum (siehe Tabelle 2) sowie das IR-Spektrum (in CS<sub>2</sub>; keine Carbonylbande bei 1700 cm<sup>–1</sup>; mittelstarke Banden um 1750, 1645, 1285, 1045, 1000 und 750 cm<sup>–1</sup>; starke Absorption bei 1200 cm<sup>–1</sup>) im Einklang.

Die Bestrahlung von (4) liefert ein gelbes Öl (50–60% nach der Chromatographie), das in wenig Methanol gelöst zur Kristallisation gebracht werden kann. Die gelbe kristalline Verbindung ist ein Aza[13]annulen, dem wir die Konfiguration (8) zuordnen. Dieser Vorschlag basiert auf der Annahme, daß die beiden Multipletts um τ = 5.0 und 5.45 vier innere Protonen und damit vier *trans*-Doppelbindungen anzeigen [Daten von (8) siehe Tabelle 2].

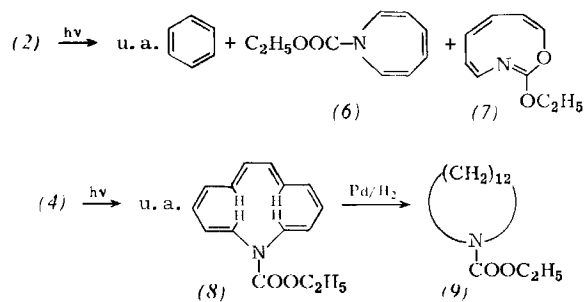


Tabelle 2. Daten der Verbindungen (7), (8) und (9).

Verb. Ausb. [8]	Ausb. [a] [%]	Fp [°C]	<sup>1</sup> H-NMR, τ [ppm] [b]	UV, λ [nm] (e) [c]
(7)	≈ 3.5 [a]	96–97	2.75 (2H/schmales m) 3.70 (4H/m) 5.75 (2H/q; J = 7 Hz) 6.68 (3H/t; J = 7 Hz) [b]	300 (34000) [c]
(8)	≈ 25 [d]	78 (Zers.)	3.1–4.3 (8H/m) 5.0 (2H/m) 5.45 (2H/m) 5.80 (2H/weiter aufgespaltenes q; J = 7 Hz) 8.70 (3H/weiter aufgespaltenes t; J = 7 Hz) [e]	213 (18000) 275 (33000) 345 (7000) [f]
(9)	≈ 95 [g]	flüssig	5.96 (2H/q; J = 7 Hz) 6.81 (4H/pseudo-o-t; J = 6.5 Hz) 8.59 (20H/pseudo-s) 8.78 (3H/t; J = 7 Hz, teilweise verdeckt) [h]	—

[a] Bezogen auf eingesetztes (2).

[b] 100-MHz-Spektrum in CCl<sub>4</sub> mit TMS als innerem Standard.

[c] In Methanol.

[d] Bezogen auf eingesetztes (4).

[e] 100-MHz-Spektrum in CS<sub>2</sub> mit TMS als innerem Standard bei –60°C.

[f] In Cyclohexan.

[g] Bezogen auf (8) oder Mutterlaugenrückstand.

[h] 60-MHz-Spektrum in CCl<sub>4</sub> mit TMS als innerem Standard.

Das NMR-Spektrum von (8) zeigt im Bereich von 40 bis –60°C nur geringe Temperaturabhängigkeit für die Signale der olefinischen Protonen. Das Quartett und Triplet der Methylen- bzw. Methylprotonen erfahren unterhalb 0°C zumindest eine Verdoppelung mit unterschiedlichen Intensitäten<sup>[12]</sup>, was verschiedene Konformere anzudeuten scheint.

Das NMR-Spektrum des ölig-gelben und laut Dünnschichtchromatogramm aus einer Komponente bestehenden Mutterlaugenrückstands der Kristallisation von (8) weist neben Spuren von (8) nur Absorptionen für olefinische (τ = 3.1–4.4) und Äthylprotonen (τ = 5.75 und 8.7) auf. Sowohl bei der katalytischen Hydrierung (Pd/C) von (8) als auch des Mutterlaugenrückstands wird das gleiche, flüssige monocyclische Urethan (9) erhalten (siehe Tabelle 2). (8) ist außergewöhnlich luftempfindlich und in Lösung thermisch mäßig stabil. Nach einstündigem Erhitzen auf 50°C werden im NMR-Spektrum Veränderungen sichtbar. Mit der Strukturaufklärung der Umlagerungsprodukte sind wir z. Z. beschäftigt.

Eingegangen am 15. Januar 1973 [Z 786 c]

[1] Annulene, 20. Mitteilung. – 19. Mitteilung: J. F. M. Oth, D. M. Smith, U. Prange u. G. Schröder, *Angew. Chem.* 85, 352 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 4 (1973).

[2] Y. Gaoni u. F. Sondheimer, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 299; s. auch J. F. M. Oth in G. Chiurdoglu: *Conformational Analysis*. IUPAC, Butterworth, London 1971.

[3] A. G. Anastassiou, *Accounts Chem. Res.* 5, 281 (1972); dort weitere Lit.

[4] a) G. Schröder, G. Plinke u. J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 84, 472 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 424 (1972); G. Schröder, G. Heil, H. Röttele u. J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 84, 474 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 426 (1972); b) Bisdihydro-aza- und thia[17]annulene siehe P. J. Beehy u. F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 2128 (1972); P. J. Beehy u. F. Sondheimer, *Angew. Chem.* 84, 896 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 833 (1972); R. H. McGirk u. F. Sondheimer, *Angew. Chem.* 84, 897 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 834 (1972).

[5] F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.* 5, 82 (1972).

[6] G. Schröder u. W. Martin, *Angew. Chem.* 78, 117 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 130 (1966).

[7] W. Lwowski u. T. J. Maricich, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3630 (1965).

[8] Die Verbindung ergab zufriedenstellende Werte bei der C,H-Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (massenspektroskopisch).

[9] G. Plinke u. W. Henne, unveröffentlichte Resultate.

[10] Vorläufer dieser Umlagerung sind bekannt; siehe z. B. S. Masamune u. N. T. Castellucci, *Angew. Chem.* 76, 569 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 582 (1964); A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, R. L. Elliot u. E. Yakali, *Chem. Commun.* 1972, 531; [4a].

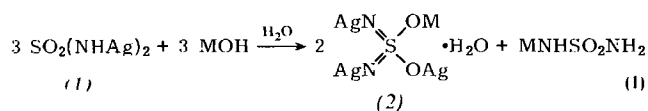
[11] K. Hafner u. C. König, *Angew. Chem.* 75, 89 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 96 (1963); W. Lwowski, T. J. Maricich u. T. W. Mattingly, jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1200 (1963); R. J. Cotter u. W. F. Beach, *J. Org. Chem.* 29, 751 (1964).

[12] Ähnliche Beobachtungen wurden beim a) N-Äthoxycarbonyl-aza[17]- und b) -aza[9]annulen gemacht: a) G. Schröder, H. Röttele u. J. F. M. Oth, unveröffentlicht; b) A. G. Anastassiou, R. P. Cellura u. J. H. Gebrian, *Chem. Commun.* 1970, 375; K. Hojo u. S. Masamune, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6690 (1970).

## Dinitridodioxosulfat(vi), $\text{SN}_2\text{O}_4^{4-}$ – ein neues Derivat des Sulfat-Ions

Von Edgar Nachbaur und Alois Popitsch<sup>[\*]</sup>

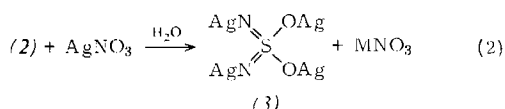
Schwefelsäurediamid bildet mit Silbernitrat in wäßriger Lösung nach Neutralisation mit Ammoniak schwerlösliches, weißes N,N'-Disilbersulfonyldiamid (1)<sup>[1]</sup>. (1) setzt sich mit Alkalilaugen oder Ammoniaklösung im Überschuß zu gelben Produkten mit höherem Silbergehalt um. Beispielsweise entsteht aus (1) bei Einwirkung von 2 N NaOH bei Raumtemperatur das ebenfalls schwerlösliche Mononatriumtrisilber-dinitridodioxosulfat(vi)-monohydrat (2) sowie Natriumsulfonyldiamid, das im Filtrat nachgewiesen werden konnte.



M = Li, Na, K, NH<sub>4</sub>

Die Reaktion von (2) mit Schwefelwasserstoff in wasserfreiem Methanol ergibt, wie spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, ein Gemisch von Sulfonyldiamid und Na-Sulfonyldiamid und bestätigt somit die Stöchiometrie von Gl. (1).

Durch Digerieren von (2) mit überschüssiger, wäßriger Silbernitratlösung in der Wärme erhält man gleichfalls



[\*] Prof. Dr. E. Nachbaur und Dr. A. Popitsch  
Institut für Anorganische  
und Analytische Chemie der Universität  
A-8010 Graz, Universitätsplatz 1 (Österreich)

schwerlösliches, dunkelrotes Tetrasilber-dinitridodioxosulfat(vi) (3).

Läßt man (3) auf analoge Weise mit H<sub>2</sub>S reagieren, so bildet sich quantitativ Sulfonyldiamid zurück. Die Zusammensetzung von (2) und (3) ist durch Elementaranalyse gesichert. Die IR-Spektren stimmen mit der Annahme einer tetraedrischen Struktur (C<sub>2v</sub>) für das  $\text{SN}_2\text{O}_4^{4-}$ -Ion überein. IR-Spektrum von (3) (KBr; cm<sup>-1</sup>): 1080  $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{N})$  sst, 935  $\nu_{\text{s}}(\text{S}=\text{N})$  sst, 890  $\nu_{\text{as}}(\text{S}-\text{O})$  sst, 785  $\nu_{\text{s}}(\text{S}-\text{O})$  sst, 670 st, 620 st, 580 st, 375 st.

Die Silbersalze (2) und (3) sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und thermisch instabil, besonders Verbindung (3), welche sich in trockenem Zustand schon bei mechanischer Einwirkung (Reiben, Schlag) explosionsartig unter Abscheidung von Ag-Metall zersetzt.

### Arbeitsvorschrift:

Unter Rotlicht gibt man zu 4,8 g (0,05 mol)  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  und 17 g (0,1 mol)  $\text{AgNO}_3$  100 ml konz.  $\text{NH}_3$  und engt das Gemisch am Rotationsverdampfer auf 10 ml ein. Der weiße, kristalline Niederschlag (1) wird abfiltriert und mit H<sub>2</sub>O gewaschen; beim Erhitzen mit 5-proz.  $\text{NH}_3$  im Überschuß wandelt er sich praktisch quantitativ in das hellgelbe Trisilber-Salz (2) um.

1 g (2) wird in einem lichtgeschützten Becherglas mit 5 g  $\text{AgNO}_3$  in 100 ml H<sub>2</sub>O in der Siedehitze am Wasserbad digeriert. Dabei bildet sich das dunkelrote Tetrasilber-Salz (3), das, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, unter einem inerten Lösungsmittel aufbewahrt werden kann. Ausbeute: praktisch 100%.

Eingegangen am 27. Dezember 1972 [Z 791]

[1] W. Traube, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 26, 607 (1893).

## 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine und $\gamma$ -Aminoalkohole aus $\alpha$ -metallierten Isocyaniden und Epoxiden<sup>[1]</sup>

Von Ulrich Schöllkopf und Reinhard Jentsch<sup>[\*]</sup>

In 2-Stellung unsubstituierte 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (8) bzw.  $\gamma$ -Aminoalkohole (7) verdienen als Vorstufen für die chemotherapeutisch interessanten<sup>[2]</sup> Tetrahydro-1,3-oxazine bzw. als Synthesezwischenstufen Beachtung. Wie wir gefunden haben, erhält man diese sonst nur in schlechten Ausbeuten zugänglichen Verbindungen<sup>[3]</sup> einfach und verhältnismäßig ergiebig durch Umsetzung von  $\alpha$ -lithiierten Isocyaniden (2) mit Epoxiden (3). Soweit bisher untersucht, werden unsymmetrisch substituierte Epoxide bevorzugt oder ausschließlich am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoffatom angegriffen. Die Lithium-Verbindungen (2) sind aus Alkylisocyaniden (1) und Butyllithium zu gewinnen.

Die Primäraddukte (4) können durch Zugabe von einem Äquivalent Eisessig in Form von  $\gamma$ -Isocyanalkoholen (5) isoliert werden. Diese liefern bei der sauren Hydrolyse je nach Versuchsbedingungen  $\gamma$ -Formylaminoalkohole (6) oder  $\gamma$ -Aminoalkohole (7). 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (8) erhält man, indem man die Primäraddukte (4) oder die  $\gamma$ -Isocyanalkohole (5) in Äthanol mit Natriumäthanolat stehen läßt oder (5) mit Kupfer(II)-oxid in Benzol erwärmt<sup>[4]</sup>. Die  $\gamma$ -Aminoalkohole (7) oder deren N-Formyl-Derivate (6) sind auch aus den Dihydrooxazinen (8) durch saure Hydrolyse zu erhalten.

[\*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. R. Jentsch  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2