

[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) Bidehydro-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].

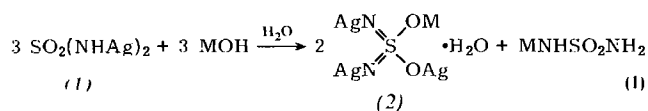
[11] K. Hafner u. C. König, *Angew. Chem.* 75, 89 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 96 (1963); W. Lwowski, T. J. Maricich u. T. W. Mattingly, jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1200 (1963); R. J. Cotter u. W. F. Beach, *J. Org. Chem.* 29, 751 (1964).

[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), $\text{SN}_2\text{O}_4^{2-}$ – ein neues Derivat des Sulfat-Ions

Von Edgar Nachbaur und Alois Popitsch^[*]

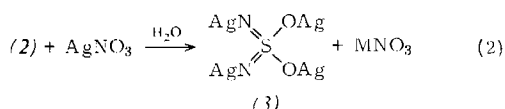
Schwefelsäurediamid bildet mit Silbernitrat in wäßriger Lösung nach Neutralisation mit Ammoniak schwerlösliches, weißes N,N'-Disilbersulfonyldiamid (1)^[1]. (1) setzt sich mit Alkalilaugen oder Ammoniaklösung im Überschuß zu gelben Produkten mit höherem Silbergehalt um. Beispielsweise entsteht aus (1) 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, NH₄

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 H₂S 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_{2v}) für das $\text{SN}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ion überein. IR-Spektrum von (3) (KBr; cm⁻¹): 1080 ν_{as} (S=N) sst, 935 ν_{s} (S=N) sst, 890 ν_{as} (S—O) sst, 785 ν_{s} (S—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) SO₂(NH₂)₂ und 17 g (0,1 mol) AgNO₃ 100 ml konz. NH₃ und engt das Gemisch am Rotationsverdampfer auf 10 ml ein. Der weiße, kristalline Niederschlag (1) wird abfiltriert und mit H₂O gewaschen; beim Erhitzen mit 5-proz. NH₃ 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 AgNO₃ in 100 ml H₂O 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 γ -Aminoalkohole aus α -metallierten Isocyaniden und Epoxiden^[1]

Von Ulrich Schöllkopf und Reinhard Jentsch^[*]

In 2-Stellung unsubstituierte 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (8) bzw. γ -Aminoalkohole (7) verdienen als Vorstufen für die chemotherapeutisch interessanten^[2] Tetrahydro-1,3-oxazine bzw. als Synthesezwischenstufen Beachtung. Wie wir gefunden haben, erhält man diese sonst nur in schlechten Ausbeuten zugänglichen Verbindungen^[3] einfach und verhältnismäßig ergiebig durch Umsetzung von α -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 γ -Isocyanalkoholen (5) isoliert werden. Diese liefern bei der sauren Hydrolyse je nach Versuchsbedingungen γ -Formylaminoalkohole (6) oder γ -Aminoalkohole (7). 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (8) erhält man, indem man die Primäraddukte (4) oder die γ -Isocyanalkohole (5) in Äthanol mit Natriumäthanolat stehen läßt oder (5) mit Kupfer(II)-oxid in Benzol erwärmt^[4]. Die γ -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

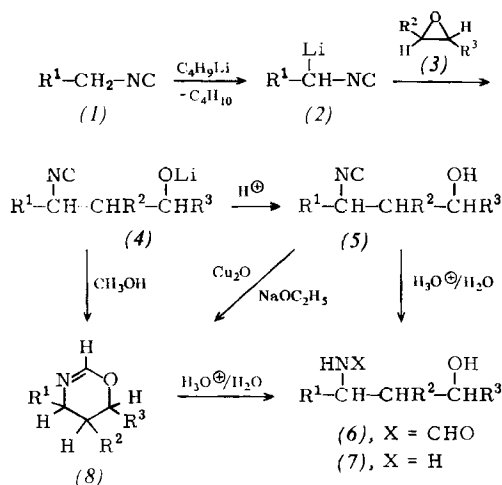


Tabelle 1. γ -Isocyanalkohole (5), 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (8) und γ -Aminoalkohole (7).

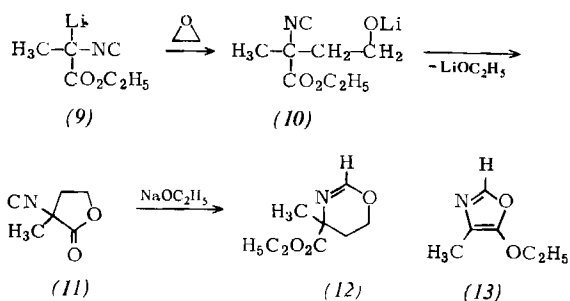
| R ¹ | R ² | R ³ | Ausb. [%] | (5) Kp [°C/Torr] | (8) [b] Kp [°C/Torr] | (7) [c] Kp [°C/Torr] |
|---|-----------------|-------------------------------|--------------|---------------------|-------------------------|-----------------------------|
| a H | H | H | 52 | 96–98/8 | 122–124/760 | 185–188/760 (105–110/10) |
| b H | H | CH ₃ | 78 | 101–103/11 | 63–65/60 | 115/11 |
| c H | H | C ₆ H ₅ | 74 | 120–122/0.1 | 75–76/0.03 | 190/0.1 |
| d H | H | CH ₂ Cl | 48 | 87–90/0.04 | 40/0.2 | — |
| e H | CH ₃ | CH ₃ | 48 | 56–58/0.1 | — | — |
| f C ₆ H ₅ | H | H | 80 | 100/0.02 | 70/0.2 | — |
| g C ₆ H ₅ | CH ₃ | CH ₃ | 66 | 106–107/0.05 [a] | 70/0.05 [a] | 101–103/0.1 [a] |
| h CH ₃ —O—(CH ₂) ₂ | H | H | 82 | 85–87/0.04 | 87–89/12 | — |
| i CH ₃ —O—(CH ₂) ₂ | H | CH ₃ | 76 | 85/0.05 [a] | 40/0.1 [a] | — |
| j (CH ₃) ₂ N—(CH ₂) ₂ | H | C ₆ H ₅ | 70 | zähes Öl [a] | 115–123/0.1 [a] | — |

[a] Möglicherweise Diastereomerenmischung.

[b] Rohausbeute nahezu quantitativ.

[c] Ausbeute nahezu quantitativ.

α -Lithium-isocyanpropionsäure-äthylester (9) liefert mit Äthylenoxid als erstes faßbares Produkt – vermutlich über die Zwischenstufe (10) – das α -Methyl- α -isocyanbutyrolacton (11), das beim Behandeln mit Natriumäthanolat in Äthanol in 4-Methyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin-4-carbonsäure-äthylester (12) übergeht^[5], die Vorstufe für α -Methylhomoserin. Als Nebenprodukt entsteht 5-Äthoxy-4-methyl-oxazol (13), das Ergebnis der intramolekularen Cyclisierung von (9).



γ -Isocyanalkohole (5)

Zur Lösung von 40 mmol des Isocyanids (1) in 50 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei -70 bis -50°C in ca. 30 min 40 mmol Butyllithium (als Lösung in Pentan), vorgekühlt auf ca. -70°C (Methanol/Trockeneis-gekühlter Tropftrichter). Zur Lösung oder Suspension von (2) tropfte man die Lösung von 40 mmol Epoxid (3) in 30 ml Tetrahydrofuran. Man entfernte das Kühlbad, rührte bei

0°C ca. 10 min und kühlte wieder auf -20°C , ehe man 40 mmol Eisessig zufügte. Man zog das Solvens am Rotationsverdampfer ab, schüttelte den Rückstand mit 20 ml Wasser und 200 ml Methylenchlorid, trennte die Phasen und extrahierte die Wasserphase nochmals mit 50 ml Methylenchlorid. Die Methylenchlorid-Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand destilliert (Kp siehe Tabelle 1). Charakteristische IR-Banden (Film): $\nu = 3500\text{--}3300$ (OH), $2140\text{--}2150$ ($\text{N}\equiv\text{C}$) cm^{-1} .

5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (8)

40 mmol (5) rührte man 2–12 h mit 10 mg Kupfer(I)-oxid in 50 ml siedendem Benzol bis zum Verschwinden der $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bande im IR-Spektrum. Man filtrierte, engte das Filtrat am Rotationsverdampfer ein (Rohausbeute nahezu

quantitativ) und destillierte (8) (Kp siehe Tabelle 1). (8) erhielt man auch, wenngleich in weniger guten Ausbeuten, indem man nach der Umsetzung (2) + (3) → (4) zur Lösung von (4) Methanol (30 ml) zufügte und bei Raumtemperatur ca. 10 h rührte. Ebenso erhielt man (8) durch Stehenlassen von (5) bei 40°C (4 h) mit einer Lösung von 50 mg Natrium in 30 ml wasserfreiem Äthanol. Charakteristische IR-Banden (Film): $\nu = 3060\text{--}3080$ (C—H), 1640 bis 1650 ($\text{N}=\text{C}$), $1100\text{--}1150$ (C—O—C). Charakteristisches NMR-Signal (CCl_4): $\tau = 2.8\text{--}3.2$ (d/H-2; $J_{\text{H-2/H-4}} \approx 2\text{ Hz}$).

γ -Aminoalkohole (7) aus (5) oder (8)

Man versetzte unter Kühlung 20 mmol (5) oder (8) mit 10 ml 6N Salzsäure und rührte 30 min bei 50°C . Man fügte 5 g NaOH-Pillen hinzu und extrahierte (7) dreimal mit je 50 ml Methylenchlorid. Die Methylenchlorid-Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Solvens abgedampft und der Rückstand destilliert; die Ausbeute an (7) war nahezu quantitativ (Kp siehe Tabelle 1). (7a) wurde ohne Extraktion unmittelbar aus der wäßrigen alkalischen Lösung abdestilliert.

γ -Formylaminoalkohole (6)

Die Umwandlung von (5) in (6) gelingt wie früher beschrieben^[6].

Eingegangen am 10. Januar 1973 [Z 785]

[1] Synthesen mit α -metallierten Isocyaniden, 22. Mitteilung. – 21. Mitteilung: U. Schöllkopf u. R. Schröder, Tetrahedron Lett., 1973, 633.

[2] T. Urbanski, Nature 187, 426 (1960), dort frühere Lit.

[3] Vgl. W. Seeliger u. W. Diepers, Liebigs Ann. Chem. 697, 171 (1966); R. R. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3242 (1970).

[4] Vgl. dazu T. Saegusa, I. Murase u. Y. Ito, Tetrahedron 27, 3795 (1971).

[5] Vgl. U. Kraatz, H. Wamhoff u. F. Korte, Liebigs Ann. Chem. 744, 33 (1971).

[6] U. Schöllkopf, D. Hoppe u. R. Jentsch, Angew. Chem. 83, 357 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 333 (1971).

^{13}C ^{13}C -Kopplungskonstanten von 1,3-Butadien^[**]

Von Georg Becher, Wolfgang Lüttke und Gerd Schrumpf^[*]

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Ausmaß der Delokalisierung der π -Elektronen in konjugiert ungesättigten Molekülen sind die Bindungseigenschaften von 1,3-Butadien von grundsätzlicher Bedeutung. Zur experimentellen Untersuchung von CC-Bindungen haben ^{13}C ^{13}C -Kopplungskonstanten an Interesse gewonnen^[1]. Zwischen der Größe dieser Kopplung und den Eigenschaften der an den Bindungen beteiligten C-Atome besteht eine direkte Beziehung^[2], die auch theoretisch begründet wurde^[3]. Wir haben daher die ^{13}C ^{13}C -Kopplungskonstanten von 1,3-Butadien bestimmt^[4]. Da es auch mit der heute verfügbaren Technik nicht möglich ist, diese Größen an Verbindungen natürlicher ^{13}C -Häufigkeit präzise zu messen, haben wir die NMR-Spektren von definiert ^{13}C -markierten Butadien-Molekülen analysiert. Dazu wurden Butadiene dargestellt, die jeweils ein oder zwei ^{13}C -Atome in hoher Anreicherung (ca. 90%) enthielten.

Die Kopplungskonstante zwischen nicht-äquivalenten ^{13}C -Atomen läßt sich durch Einführung bereits eines ^{13}C -Atoms ermitteln, wenn man dessen Kopplung mit den übrigen, in natürlicher Häufigkeit vorhandenen ^{13}C -Atomen bestimmt. Die Kopplungskonstante wird dabei aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum bei gleichzeitiger Entkopplung aller Protonen erhalten.

Die Notwendigkeit, auch zwei ^{13}C -Atome einzuführen, besteht dann, wenn die Kopplungskonstante zwischen chemisch äquivalenten ^{13}C -Kernen ermittelt werden soll.

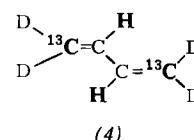
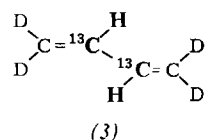
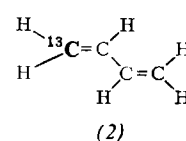
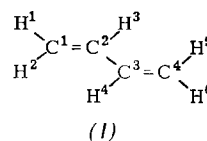
Sie ist dem Spektrum nur zu entnehmen, wenn die beiden betreffenden Kerne mit anderen Kernen, etwa mit Protonen, koppeln. Bei einem solchen Spinsystem gehen sämtliche Kopplungskonstanten sowohl aus dem ^{13}C - als auch aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervor^[5].

Um allzu komplizierte Spektren zu vermeiden, wurden möglichst wenige Protonen im ^{13}C -markierten Molekül belassen; die nicht erforderlichen Wasserstoff-Atome wurden hier durch Deuterium ersetzt und die Spektren unter D-Entkopplungsbedingungen aufgenommen.

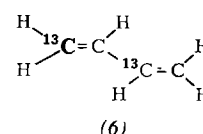
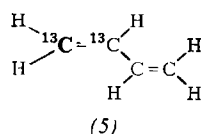
Nach diesen Gesichtspunkten haben wir folgende Verbindungen synthetisiert: $[1-^{13}\text{C}]$ -1,3-Butadien (2), $[1,1,4,4-^2\text{H}_4][2,3-^{13}\text{C}_2]$ -1,3-Butadien (3) und $[1,1,4,4-^2\text{H}_4][1,4-^{13}\text{C}_2]$ -1,3-Butadien (4). Ihre Spektren liefern sämtliche CC- und die meisten CH-Kopplungskonstanten. Formel (1) zeigt die Numerierung der Atome.

Über die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von (2) wurde bereits berichtet^[6]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von (2) wurde mit Hilfe der Fourier-Technik unter Protonen-Entkopp-

lung aufgenommen. Wegen der natürlichen ^{13}C -Häufigkeit lagen neben (2) jeweils 1% der zweifach markierten Ver-



bindungen (5) und (6) vor, deren Spektren sich dem von (2) überlagern.



Aus dem AX-Spektrum von (5) erhält man $J_{\text{C}_1\text{C}_2}$ zu 68.8 Hz. Die beiden Dubletts des AX-Systems von (6) konnten nicht aufgelöst werden; aus ihrer Halbwertsbreite ergibt sich für $J_{\text{C}_1\text{C}_3}$ daher nur ein oberer Grenzwert von 1 Hz.

Die Kopplungskonstanten des AA'XX'-Spinsystems von (3) sowie (4) haben wir nicht aus den ^{13}C -Spektren, sondern wegen der wesentlich höheren Meßgenauigkeit aus den ^1H -Spektren bei Entkopplung der Deuteronen gewonnen. Die numerische Analyse des Spektrums von (3) lieferte $J_{\text{C}_2\text{C}_3}$, diejenige von (4) führte zu $J_{\text{C}_1\text{C}_4}$.

Zudem wurden $J_{\text{C}_2\text{H}_3} = 152.74$ und $J_{\text{C}_2\text{H}_4} = 4.07$ Hz sowie $J_{\text{C}_1\text{H}_3} = 0.01$ und $J_{\text{C}_1\text{H}_4} = 4.42$ Hz erhalten. Tabelle 1 faßt sämtliche chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zusammen.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^{13}C -Atome von 1,3-Butadien [a].

| | C ¹ | C ² | C ³ | C ⁴ |
|----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| C ¹ | -10.40 (0.04) | 68.8 (0.4) | <1 (0.4) | 9.05 (0.03) |
| C ² | | 10.06 (0.04) | 53.70 (0.05) | <1 (0.4) |
| C ³ | | | 10.06 (0.04) | 68.8 (0.4) |
| C ⁴ | | | | -10.40 (0.04) |

[a] Zur Numerierung der Atome vergleiche (1).

Alle Kopplungskonstanten (Nicht-Diagonalelemente) sind in Hz, die chemischen Verschiebungen (Diagonalelemente) in ppm relativ zu C_6D_6 angegeben. Unter den Daten sind in Klammern die Standardabweichungen aufgeführt.

Die Größe von CC-Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CC}}$ über eine Bindung wird in erster Linie durch die Hybridisierung der Kohlenstofforbitale bestimmt, die die Bindung bilden^[2]. So steigt der Zahlenwert von $^1J_{\text{CC}}$ in der Reihe Äthan ($\text{sp}^3\text{-sp}^3$), Äthylen ($\text{sp}^2\text{-sp}^2$) und Acetylen (sp-sp) von 34.6^[7] über 67.6^[7] auf 171.5 Hz^[7] an. Der in dieser

[*] Prof. Dr. W. Lüttke, Dipl.-Chem. G. Becher und Dr. G. Schrumpf
Organisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – Herrn Dr. F. Bär danken wir für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.