

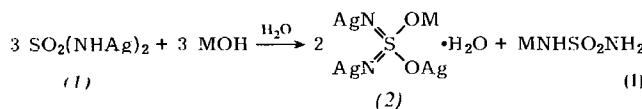
- [3] A. G. Anastassiou, Accounts Chem. Res. 5, 281 (1972); dort weitere Lit.
- [4] a) G. Schröder, G. Plinke u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 472 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 424 (1972); G. Schröder, G. Heil, H. Rötteler u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 474 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 426 (1972); b) Bisdehydro-aza- und thia[17]annulene siehe P. J. Beeby u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2128 (1972); P. J. Beeby 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. Martingly, 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. Rötteler 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), $\text{SN}_2\text{O}_2^{4-}$ – ein neues Derivat des Sulfat-Ions

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

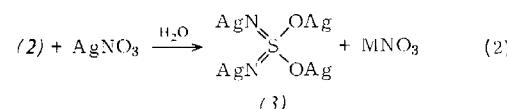
Schwefelsäurediamid bildet mit Silbernitrat in wäßriger Lösung nach Neutralisation mit Ammoniak schwerlösliches, weißes  $N,N'$ -Disilbersulfonyldiamid (1)<sup>[1]</sup>. (1) setzt sich mit Alkalilaugen oder Ammoniaklösung im Überschuss zu gelben Produkten mit höherem Silbergehalt um. Beispielsweise 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  $\text{SN}_2\text{O}_2^{4-}$ -Ion überein. IR-Spektrum von (3) (KBr; cm<sup>-1</sup>): 1080  $\nu_{as}$ (S=N) sst, 935  $\nu_s$ (S=N) sst, 890  $\nu_{as}$ (S—O) sst, 785  $\nu_s$ (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)  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  und 17 g (0.1 mol)  $\text{AgNO}_3$  100 ml konz. NH<sub>3</sub> 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. NH<sub>3</sub> 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 Synthesewischenstufen 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 Butyl-lithium 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 Natrium-äthanolat stehen lässt oder (5) mit Kupfer(I)-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