

α -Bromierung von 2-Adamantylisothiocyanat und Folgereaktionen

Ahmad Q. Hussein, Siegfried Herzberger und Johannes C. Jochims*

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 28. Juni 1978

2-Adamantylisothiocyanat (**6**) reagiert mit *N*-Bromsuccinimid photochemisch zum 2-Brom-2-adamantylisothiocyanat (**5**), welches sich mit Nucleophilen unter Substitution des Broms oder unter Addition an die Isothiocyanat-Gruppe mit anschließender oder gleichzeitiger Eliminierung von HBr umsetzt. Mit Thiophenol erhält man **10**, mit Aminen ungesättigte Thioharnstoffe der Art **11** und **12**, mit Hydrazinen oder Hydroxylaminen Heterocyclen, z. B. **14**, **17**, **18**, und mit NaN_3 den Heterocyclen **19**, der thermisch leicht zum Cyanimid **20** zerfällt. Mit NH_4SCN reagiert **5** zum geminalen Diisothiocyanat **15**, welches mit Aminen unter Addition an eine NCS-Gruppe und Eliminierung von HSCN, z. B. zu **12** + **16** reagiert.

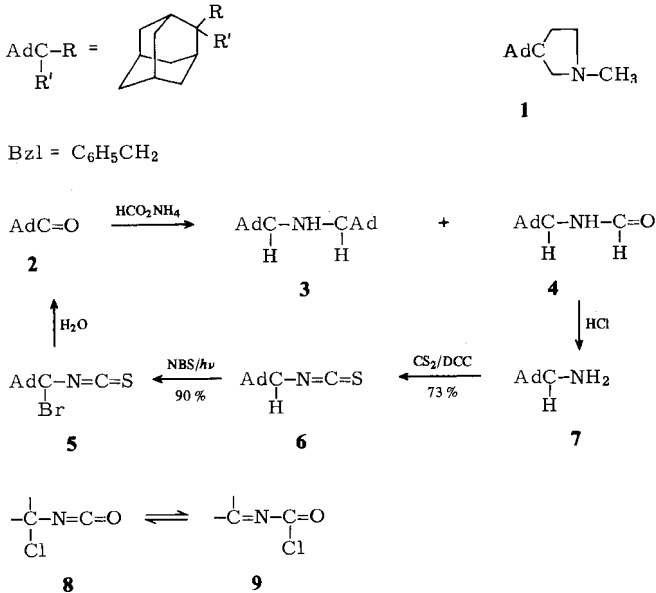
α -Bromination of 2-Adamantyl Isothiocyanate and Subsequent Reactions

On irradiation of 2-adamantyl isothiocyanate (**6**) in the presence of *N*-bromosuccinimide 2-bromo-2-adamantyl isothiocyanate (**5**) is formed, which reacts with nucleophiles with substitution of bromine or addition to the isothiocyanato group with subsequent or simultaneous elimination of HBr. With thiophenol compound **10** is formed, with amines one gets unsaturated thioureas, e. g. **11** and **12**, with hydrazines or hydroxylamines heterocycles, e. g. **14**, **17**, **18**, and with NaN_3 the heterocycle **19**, which easily decomposes to the cyanoimide **20** when heated. Compound **5** reacts with NH_4SCN to the geminal diisothiocyanate **15**, which adds amines only to one isothiocyanate group with elimination of HSCN giving, for instance, **12** + **16**.

Derivate des Adamantans sind von erheblichem pharmakologischem Interesse¹⁻³. So wird beispielsweise die Vermehrung gewisser Viren durch 1-Adamantylamin und noch wirksamer durch das 2,2-disubstituierte Adamantanderivat **1** gehemmt. Es wundert daher nicht, daß bereits zahlreiche Derivate des Adamantans synthetisiert und pharmakologisch untersucht wurden.

Unbekannt ist anscheinend jedoch das 2-Adamantylisothiocyanat (**6**). **6** läßt sich aus 2-Adamantylamin⁴⁻⁷ (**7**) mit CS_2 und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)^{8,9} in guter Ausbeute herstellen. Das als Ausgangsmaterial benötigte 2-Adamantylamin (**7**) wurde durch *Leuckart-Wallach*-Reduktion von Adamantanon (**2**) gewonnen^{4,5}. Unter den von *Lavrova et al.*^{4,5} angegebenen Bedingungen erhielten wir jedoch statt des gesuchten Formamids **4** ein Substanzgemisch, welches zur Hauptsache aus dem sekundären Amin **3** besteht. Erst bei 25-fachem Überschuß an Ammoniumformiat, deutlich sauren Reaktionsbedingungen und bei Verwendung eines Autoklaven, um Sublimationsverluste der Adamantane zu vermeiden, reagiert das Keton **2** überwiegend zur Formylverbindung **4**. Als Nebenprodukt findet man jedoch immer noch 10–15% **3**, welches im ¹H-NMR-

Spektrum (Signal bei $\delta = 2.78$ (2H) in CDCl_3) leicht von Verbindung **4** unterschieden werden kann.



Das Isothiocyanat **6** läßt sich photochemisch mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) unter milden Bedingungen in das α -Bromisothiocyanat **5** überführen. Wir untersuchen zur Zeit, ob derartige radikalische Halogenierungen bei Isothiocyanaten, die in α -Stellung ein H-Atom tragen, allgemein möglich sind.

1-Bromisothiocyanate scheinen bisher nicht beschrieben worden zu sein. Dagegen sind einzelne 1-Chlor- und 1-Fluorsenfole bekannt¹⁰⁻¹⁸. Man erhält diese Verbindungen z. B. durch Umsetzung von Iminen mit Thiophosgen^{17, 18}.

Das α -Bromisothiocyanat **5** ist eine stabile kristalline Verbindung, die durch mehrtägiges Kochen mit Triethylamin in Tetrachlorkohlenstoff nicht verändert wird. In siedenden Wasser/Tetrahydrofuran-Lösungen hydrolysiert **5** langsam zu Adamantanon (**2**). Während 1-Chlorisocyanate tautomere Gleichgewichte der Art **8** \rightleftharpoons **9** bilden¹⁹⁻²¹, haben wir keinen Hinweis für eine analoge Anionotropie beim α -Bromisothiocyanat **5**. So findet man z. B. im ¹³C-NMR-Spektrum von **5** nur ein Signal für die NCS-Gruppe ($\delta = 137.4$ in CDCl_3). Im IR-Spektrum erscheint eine starke NCS-Bande bei 2020 cm^{-1} .

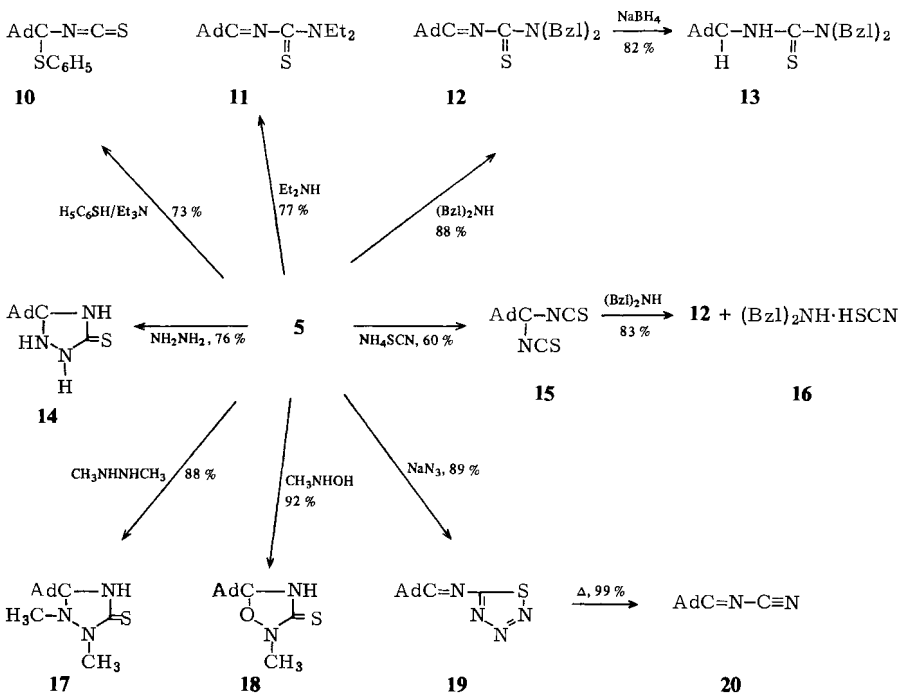
Verbindung **5** hat zwei elektrophile Zentren, nämlich die beiden C-Atome in α -Stellung zum Stickstoff. Als ambidentes Elektrophil reagiert **5** mit harten Anionen wie dem Thiophenolat-Ion an C-2 zum Isothiocyanat **10**. Mit Diethylamin bzw. Dibenzylamin erhält man dagegen die ungesättigten Thioharnstoffe **11** bzw. **12**, die sich mit NaBH_4 glatt zu den gesättigten Thioharnstoffen, z. B. **13**, reduzieren lassen.

Bifunktionelle Nucleophile addieren sich unter Ringschluß an beide elektrophilen Zentren von **5**. So reagiert Hydrazinhydrat zum Spirotriazolidinthion **14** und 1,2-Di-

methylhydrazin zu der entsprechenden Verbindung **17**. Mit *N*-Methylhydroxylamin erhält man den Heterocyclus **18**.

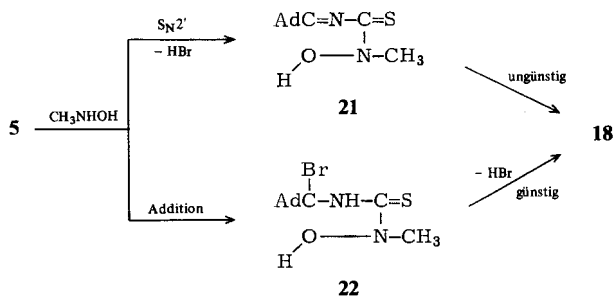
Das α -Bromisothiocyanat **5** reagiert mit Natriumazid in Aceton zum Thiatriazol **19**, welches thermisch durch Kochen in Benzol zum stabilen Cyanimid **20** zersetzt werden kann²²⁾.

Von besonderem Interesse dürfte schließlich die Synthese des geminalen Diisothiocyanats **15** sein, welches sich aus **5** durch Umsetzen mit Ammoniumrhodanid in Aceton herstellen läßt. Methylendiisothiocyanate scheinen nicht bekannt zu sein. Verbindung **15** zeigt im IR-Spektrum in CCl_4 -Lösung eine starke NCS-Bande bei 2000 cm^{-1} und im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Signal für die N^{13}C -Kohlenstoffatome ($\delta = 139.7$ in CDCl_3). Die farblos kristallisierende Verbindung **15** färbt sich, ohne ihre sonstigen Eigenschaften zu ändern, an der Luft innerhalb kurzer Zeit tiefgelb. Alle Versuche, mit Aminen Anlagerungen an beiden Isothiocyanat-Gruppen zu erreichen, schlugen fehl. Selbst bei -78°C spaltet **15** bei Zugabe eines Amins augenblicklich HSCN ab, und man erhält neben den ausfallenden Ammoniumrhodaniden die ungesättigten Thioharnstoffe, z. B. **12**.



Damit erhebt sich die Frage nach den Mechanismen dieser Reaktionen. Elektronenreiche Verbindungen können mit dem ambidenten Elektrophil **5** auf mehrere Weisen reagieren: Es kann eine nucleophile Substitution des Broms in α -Stellung erfolgen. Das harte Thiophenolat-Ion²³⁾ reagiert auf diese Weise. Weichere Nucleophile, besonders aber Amine, reagieren primär am C-Atom der Isothiocyanat-Gruppe. Ob diese Addition unter synchroner Ausstoßung des Bromid-Ions nach einem $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus erfolgt,

oder ob zuerst eine Addition des Nucleophils und anschließend eine Eliminierung von HBr stattfindet, können wir noch nicht entscheiden. Gegen einen S_N2' -Mechanismus spricht nach den Ringschlußregeln von Baldwin²⁴⁾ die Tatsache, daß sich mit bifunktionellen Nucleophilen die Heterocyklen **14**, **17** und **18** bilden. Beispielsweise sollte *N*-Methylhydroxylamin wie alle Amine mit **5** zunächst an der Isothiocyanat-Gruppe reagieren. Nach einem S_N2' -Mechanismus würde das Zwischenprodukt **21** entstehen, welches, in der Ausdrucksweise von Baldwin, nur in einer ungünstigen 5-Endo-Trig-Reaktion zu **18** cyclisieren kann, während eine primäre Addition zum Zwischenprodukt **22** mit anschließender intramolekularer Substitution des Broms zu **18** als 5-Exo-Tet-Reaktion begünstigt wäre.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für Förderungen dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Shimadzu IR-400-Spektrometer. — UV-Spektren (2×10^{-5} M Lösungen in Cyclohexan, Uvasol, E. Merck): Cary-Spektralphotometer 14-PM 50. — Massenspektren: Varian CH-7 Spektrometer. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard, δ -Skala): 100-MHz-Gerät Jeol JNM-MH-100. — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker FHX-90 Spektrometer, 22.63 MHz. — UV-Apparatur: 13/12 der Firma Dema (H. Mangels) mit Philips-Hochdrucklampe HPK 125. — Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 50–70°C. — Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

2-(Formylamino)tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan (**4**)^{4, 5, 7)}: Zu 481 g (5 mol) Ammoniumcarbonat werden unter Rühren 614 g (12 mol) 90proz. Ameisensäure getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf eine Innentemperatur von 165°C erwärmt. Dabei destilliert Wasser ab. Der Rückstand wird in einen auf 160°C vorgeheizten 750-ml-Autoklaven auf 25 g (0.17 mol) Adamantanon (**2**) gegossen und der verschlossene Autoklav 6 h auf 160°C geheizt. Nach dem Abkühlen gießt man auf 800 ml Wasser und schüttelt fünfmal mit CHCl_3 aus. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 100 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 28 g (92%), die direkt zum Amin **7** umgesetzt werden können. Zur Reinigung kristallisiert man aus Ether/Chloroform um und erhält farblose Plättchen vom Schmp. 122–125°C (Lit.⁵⁾ 118 bis 121°C, Lit.⁷⁾ 164–166°C). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): 2-H $\delta = 3.93$, OCH 8.00, NH 8.10.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$ (179.3) Ber. C 73.70 H 9.56 N 7.82

Gef. C 73.53 H 9.68 N 7.74 Molmasse 179 (MS)

Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-ylamin (**7**)⁴⁻⁷⁾: 27.0 g (0.15 mol) **4** werden in 75 ml konz. Salzsäure + 75 ml Wasser 8 h unter Rückfluß gekocht. Es wird i. Vak. eingedampft, in 50 ml Wasser aufge-

nommen, unter Kühlen mit 50proz. Natronlauge stark basisch gemacht und fünfmal mit Ether ausgeschüttelt. Nach Waschen mit 50 ml Wasser werden die Etherextrakte über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Es hinterbleiben 21.2 g (93%) des farblosen Amins, welches nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 10–15% **3** enthält, aber direkt zum Isothiocyanat **6** umgesetzt werden kann. Das Amin **7** zeigt nach Umkristallisieren aus Benzin Schmp. 221–225°C (Lit.⁶⁾ 230–236°C, Lit.⁷⁾ 100–103°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2-H δ = 3.00, NH 1.45.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ (151.3) Ber. C 79.40 H 11.33 N 9.26

Gef. C 79.22 H 11.22 N 9.26 Molmasse 151 (MS)

Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-ylisothiocyanat (6): Eine Lösung von 15.1 g (0.10 mol) **7** in 70 ml absol. Ether wird unter Rühren bei –20°C zu 18.6 g (0.09 mol) Dicyclohexylcarbodiimid in 70 ml absol. Ether + 70 ml CS_2 getropft. Es wird 8 h bei 22°C aufbewahrt, filtriert und der Rückstand mit Ether gewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 150 ml siedendem Benzin ausgezogen. Nach Filtration wird i. Vak. eingedampft und aus 100 ml Benzin umkristallisiert. Bei –25°C kristallisieren 14.0 g (73%) farbloses Pulver vom Schmp. 146–149°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2-H δ = 3.85. — IR (KBr): NCS 2130 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NS}$ (193.3) Ber. C 68.34 H 7.82 N 7.25

Gef. C 68.48 H 7.80 N 7.23 Molmasse 193 (MS)

2-Bromtricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-ylisothiocyanat (5): Eine Lösung von 13.5 g (70 mmol) **6** und 12.6 g (70 mmol) frisch vorbereitetem *N*-Bromsuccinimid (NBS) in 100 ml absol. CCl_4 wird bei 22°C unter N_2 und Rühren im Photoreaktor bestrahlt, bis nach ca. 3 h der Bodensatz an NBS verbraucht ist (NBS ist spezifisch schwerer als CCl_4 , das entstehende Succinimid spezifisch leichter). Es wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 40 ml heißem Benzin gelöst. Bei 5°C kristallisieren 17.1 g (90%) farblose derbe Prismen, die nach einer weiteren Umkristallisation Schmp. 81–82°C zeigen. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ um 2.4 (6H), 1.8 (8H). — IR (CCl_4): NCS 2020 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrNS}$ (272.2) Ber. C 48.53 H 5.18 N 5.15

Gef. C 48.69 H 5.21 N 5.28 Molmasse 192 (MS)

0.54 g **5** lassen sich nach 2 d bei 22°C aus 10 ml Dioxan + 2 ml Wasser unverändert zurückgewinnen. Kocht man 24 h in 10 ml Tetrahydrofuran + 2 ml Wasser, so findet man nur Adamantanon (**2**).

2-(Phenylthio)tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-ylisothiocyanat (10): Zu 1.36 g (5 mmol) **5** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran tropft man bei –78°C eine Lösung von 0.55 g (5 mmol) Thiophenol und 0.60 g (6 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. Tetrahydrofuran. Es wird bei 22°C filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus 10 ml Pentan. Ausb. 1.1 g (73%) gelbe Prismen vom Schmp. 32–33°C. — IR (Film): NCS 2050 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NS}_2$ (301.5) Ber. C 67.73 H 6.35 N 4.65

Gef. C 67.55 H 6.37 N 4.41 Molmasse 301 (MS)

1,1-Diethyl-3-(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yliden)thioharnstoff (11): Zu 0.70 g (2.5 mmol) **5** in 10 ml absol. Tetrahydrofuran tropft man bei –20°C eine Lösung von 0.40 g (5.5 mmol) Diethylamin in 10 ml absol. Tetrahydrofuran. Nach Filtrieren wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 5 ml Ether/10 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 0.52 g (77%) farblose Prismen vom Schmp. 84–85°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 1.16 und 1.26 (2 t, J = 7 Hz), CH_2 3.46 und 3.86 (2 q, J = 7 Hz), CH 2.85 (2H) und um 2 (12H). — IR (KBr): C=N 1660 cm^{-1} . — UV: λ_{max} = 295 nm (Schulter, ϵ = 6350), 258 (11 500), 245 (Schulter, 9920).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$ (264.4) Ber. C 68.13 H 9.15 N 10.59

Gef. C 67.94 H 9.11 N 10.58 Molmasse 264 (MS)

1,1-Dibenzyl-3-(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yliden)thioharnstoff (12): Aus 1.36 g (5 mmol) **5** und 2.17 g (11 mmol) Dibenzylamin wie für **11** beschrieben. Aus 10 ml Chloroform/30 ml Benzin kristallisieren 1.70 g (88%) farblose Plättchen vom Schmp. 124–125°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH δ = 2.90 (2H) und 1.86 (12H), C₆H₅CH₂ 4.60 und 5.29. – IR (KBr): C=N 1660 cm⁻¹. – UV: λ_{\max} = 295 (Schulter, ϵ = 6990), 260 (11460), 240 (Schulter, 13200).

C₂₅H₂₈N₂S (388.6) Ber. C 77.28 H 7.26 N 7.21

Gef. C 77.06 H 7.36 N 7.07 Molmasse 388 (MS)

1,1-Dibenzyl-3-(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yl)thioharnstoff (13): Zu 0.78 g (2 mmol) **12** in 10 ml absol. Tetrahydrofuran + 10 ml absol. Methanol werden unter Rühren portionsweise 1.00 g (26 mmol) NaBH₄ innerhalb von 30 min gegeben. Es wird 1/2 h bei 22°C gerührt, i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 30 ml Chloroform aufgenommen. Nach Ausschütteln mit Wasser und Trocknen über Na₂SO₄ wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 10 ml Chloroform/40 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 0.64 g (82%) derbe farblose Nadeln vom Schmp. 119–120°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH δ um 4.5, NH 5.85 (d, J = 9 Hz), C₆H₅CH₂ 5.00 (s, 4H).

C₂₅H₃₀N₂S (390.6) Ber. C 76.88 H 7.74 N 7.17

Gef. C 77.06 H 7.87 N 7.03 Molmasse 391 (MS)

Spiro[1,2,4-triazolidin-5-thion-3,2'-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan] (14): Zu 1.36 g (5 mmol) **5** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren 2 ml Hydrazinhydrat. Es wird 1 h bei 22°C gerührt, i. Vak. eingengt und der Rückstand in 10 ml Wasser + 30 ml Chloroform aufgenommen. Die Chloroformschicht wird abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus 10 ml Chloroform/30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 0.85 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 185–186°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): NH δ = 4.38, 7.96, 8.30.

C₁₁H₁₇N₃S (223.3) Ber. C 59.16 H 7.67 N 18.81

Gef. C 59.02 H 7.76 N 18.97 Molmasse 223 (MS)

Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-ylidendiisothiocyanat (15): Eine Lösung von 2.72 g (10 mmol) **5** und 1.00 g (13 mmol) Ammoniumrhodanid in 20 ml absol. Aceton wird 4 h bei 22°C gerührt. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 30 ml Ether aufgenommen. Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 15 ml Benzin gelöst. Bei –20°C kristallisieren 1.50 g (60%) farblose Kristalle, die sich beim Bewahren an der Luft innerhalb weniger h tiefgelb verfärben und nach Umkristallisieren Schmp. 50–52°C zeigen. – IR (CCl₄): NCS 2000 cm⁻¹ (vs). – ¹³C-NMR (CDCl₃): N¹³CS δ = 139.7.

C₁₂H₁₄N₂S₂ (250.4) Ber. C 57.57 H 5.64 N 11.18

Gef. C 57.59 H 5.57 N 11.26 Molmasse – NCS 192 (MS)

Versuche zur Addition von Aminen an 15: Zu 0.25 g (1 mmol) **15** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran tropft man bei –70°C unter Rühren 0.40 g (2 mmol) Dibenzylamin in 20 ml absol. Tetrahydrofuran. Das sofort ausfallende Dibenzylammonium-rhodanid **16** wird abfiltriert und zeigt nach Umkristallisieren aus Methanol/Ether Schmp. 166–167°C (Lit.²⁵⁾ 158–159°C). Der Rückstand des eingedampften Filtrats wird aus 5 ml Chloroform/15 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 0.32 g (83%) farblose Plättchen vom Schmp. 124–126°C, die nach ¹H-NMR- und IR-Spektrum mit **12** identisch sind. Entsprechend reagieren 1,1-Dimethylhydrazin, Anilin und Benzylamin mit **15**, wie ¹H-NMR-spektroskopisch festgestellt wurde.

Spiro[1,2-dimethyl-1,2,4-triazolidin-5-thion-3,2'-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan] (17): 1.36 g (5 mmol) **5** werden mit 2.00 g (20 mmol) Triethylamin und 0.80 g (6 mmol) fein gepulvertem 1,2-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid in 20 ml Tetrahydrofuran 12 h bei 22°C gerührt. Es wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 20 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 40 ml Benzin kristal-

lisieren bei -20°C 1.1 g (88%) farblose Plättchen, die nach Umkristallisieren Schmp. $221-222^{\circ}\text{C}$ zeigen. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): NCH_3 $\delta = 3.29, 2.47$, NH 7.36.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$ (251.4) Ber. C 62.11 H 8.42 N 16.71

Gef. C 61.99 H 8.39 N 16.49 Molmasse 251 (MS)

Spiro[2-methyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-thion-5,2'-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan] (**18**): 1.36 g (5 mmol) **5** werden mit 1.50 g (15 mmol) Triethylamin und 0.65 g (8 mmol) *N*-Methylhydroxylamin-hydrochlorid in 30 ml absol. Tetrahydrofuran 12 h bei 22°C gerührt. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 20 ml Chloroform/40 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 1.1 g (92%) farblose Nadeln, die nach Umkristallisieren Schmp. $246-247^{\circ}\text{C}$ zeigen. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): NCH_3 $\delta = 3.31$, NH 9.64.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$ (238.4) Ber. C 60.47 H 7.61 N 11.75

Gef. C 60.27 H 7.57 N 11.87 Molmasse 238 (MS)

5-(Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-ylidenamino)-1,2,3,4-thiatriazol (**19**): Eine Lösung von 2.8 g (10 mmol) **5** in 20 ml absol. Aceton wird nach Zugabe von 0.8 g (12 mmol) Natriumazid 12 h bei 22°C gerührt. Es wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 10 ml Ether gelöst. Nach Zugabe von 20 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 2.1 g (89%) gelbe Nadeln vom Schmp. 45 bis 46°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH $\delta = 2.84$ (2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$ (234.3) Ber. C 56.38 H 6.02 N 23.91

Gef. C 56.52 H 6.11 N 24.05 Molmasse 234 (MS)

(Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yliden)cyanamid (**20**): 1.17 g (5 mmol) **19** werden in 20 ml absol. Benzol 2 h unter Rückfluß gekocht. Es wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 10 ml Ether/20 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 0.74 g (99%) rötlich-gelbe Nadeln, die nach Umkristallisieren Schmp. $148-150^{\circ}\text{C}$ zeigen. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH $\delta = 2.75$ (1H), 3.40 (1H). — IR (KBr): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2180, $\text{C}=\text{N}$ 1620 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (174.3) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08

Gef. C 75.73 H 7.97 N 16.35 Molmasse 174 (MS)

Literatur

- ¹ J. S. Wishnok, J. Chem. Educ. **50**, 780 (1973).
- ² K. Aigami, Y. Inamoto, N. Takaishi, K. Hattori, A. Takatsuki und G. Tamura, J. Med. Chem. **18**, 713 (1975).
- ³ I. E. Kovalev, Khim.-Farm. Zh. **11**, 19 (1977) [Chem. Abstr. **86**, 182748f (1977)].
- ⁴ L. N. Khachaturyan, N. V. Klimova, M. I. Shmaryan und A. P. Skoldinov, Zh. Org. Khim. **8**, 2445 (1972) [Chem. Abstr. **78**, 83906j (1973)].
- ⁵ L. N. Lavrova, N. V. Klimova, M. I. Shmaryan, O. V. Ulyanova, Yu. I. Vikhlyayev und A. P. Skoldinov, Zh. Org. Khim. **10**, 761 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 3447j (1974)].
- ⁶ H. Stetter, H. Held und J. Mayer, Liebigs Ann. Chem. **658**, 151 (1962).
- ⁷ T. Sasaki, S. Eguchi und T. Katada, J. Org. Chem. **39**, 1239 (1974).
- ⁸ J. C. Jochims und A. Seeliger, Angew. Chem. **79**, 151 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 174 (1967).
- ⁹ J. C. Jochims, Chem. Ber. **101**, 1746 (1968).
- ¹⁰ N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Neth. Appl. 6611,689 (20. Feb. 1968) [Chem. Abstr. **70**, 114804r (1969)].
- ¹¹ W. Verbeek und W. Sundermeyer, Angew. Chem. **79**, 860 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 871 (1967).
- ¹² C. Jäckh und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **106**, 1752 (1973).
- ¹³ R. Lantzsch und D. Arlt, Synthesis **1975**, 675.
- ¹⁴ A. Haas und H. Reinke, Angew. Chem. **79**, 687 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 705 (1967).
- ¹⁵ A. Haas und H. Reinke, Chem. Ber. **102**, 2718 (1969).
- ¹⁶ H. P. Kaufmann und K. Lüthje, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **293/95**, 151 (1960).

- ¹⁷⁾ V. I. Gorbatenko, W. A. Bondar und L. I. Samarai, *Angew. Chem.* **85**, 866 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 842 (1973).
- ¹⁸⁾ V. I. Gorbatenko und L. I. Samarai, *Zh. Org. Khim.* **10**, 1785 (1974) [*Chem. Abstr.* **81**, 135583k (1974)].
- ¹⁹⁾ H. Holschmidt, *Angew. Chem.* **74**, 848 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 632 (1962).
- ²⁰⁾ H. Holschmidt, E. Degener, H.-G. Schmelzer, H. Tarnow und W. Zecher, *Angew. Chem.* **80**, 942 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 856 (1968).
- ²¹⁾ L. I. Samarai, O. V. Vishnewskii und G. I. Derkach, *Chem. Ber.* **102**, 2972 (1969).
- ²²⁾ A. Holm, *Adv. Heterocycl. Chem.* **20**, 145 (1976).
- ²³⁾ I. Flemming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, S. 34ff., Verlag John Wiley & Sons, London 1976.
- ²⁴⁾ J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.
- ²⁵⁾ R. A. Mathes, F. D. Stewart und F. Swedish, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3455 (1948).

[247/78]