

223. Synthese von 2-Thia-6-aza-adamantan und Derivaten<sup>1)</sup>

von C. Ganter und R. E. Portmann

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(13. VII. 71)

*Summary.* The synthesis of 2-thia-6-aza-adamantane (**19**) and several of its derivatives was achieved starting from 9-azabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene (**9**) which was prepared from *cis,cis*-cycloocta-1,5-diene (**1**). Transannular addition of sulfur dichloride to its *N*-benzenesulfonyl and *N*-formyl derivatives **10** and **11** yielded the tricyclic dichlorides **12** and **13**, respectively; the 2-thia-6-aza-adamantanes **14–19** were synthesized from **13**.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über einen einfachen Zugang zu Verbindungen vom Typus des bisher unbekanntenen 2-Thia-6-aza-adamantans (vgl. **12–19**)<sup>2)</sup>, ausgehend von *cis,cis*-Cyclooctadien-(1,5) (**1**). Dessen Bromierung in Hexan oder Methylenchlorid lieferte in bekannter Weise [9] [10] ein Gemisch<sup>3)</sup> der beiden Tetrabromide **2** (*trans, syn, trans*) und **3** (*trans, anti, trans*), welches sich chromatographisch<sup>4)</sup> auftrennen liess. Behandlung des Gemisches von **2** und **3** mit Methylamin, bzw. Ammoniak, unter Druck lieferte in ca. 60-proz. Ausbeute Gemische der beiden bicyclischen Diene **4** [UV.: 256 (4580)] und **8**, bzw. **5** und **9**, jeweils im Verhältnis von ca. 1:1<sup>5)</sup>. Die beiden Tetrabromide **2** und **3** wurden auch einzeln mit Methylamin umgesetzt. Interessanterweise erhielt man aus **2** nicht ausschliesslich das konjugierte Dien **4**, sondern gleichzeitig noch ca. 25% des Isomeren **8**. Analoge Reaktion mit dem Tetrabromid **3** ergab hingegen praktisch reines **8**. Eine Isomerisierung **4** → **8** konnte ausgeschlossen werden, da bei der Behandlung von **4** unter den bei den Tetrabromiden angewandten Reaktionsbedingungen (Methylamin, HBr, Druck) keine Umlagerung zu **8** beobachtet werden konnte.

Für die Darstellung der tricyclischen 2-Thia-6-aza-adamantane verwendete man das 9-Azabicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6) (**9**) in Form seiner *N*-Benzolsulfonyl- und

<sup>1)</sup> Über einen Teil der Resultate wurde bereits an der Frühjahrsversammlung der Schweiz. Chem. Ges. (7./8. Mai 1971) in Lausanne berichtet [1].

<sup>2)</sup> Bisher sind die folgenden 2,6-Dihetero-adamantane (oder Derivate davon) bekannt geworden:



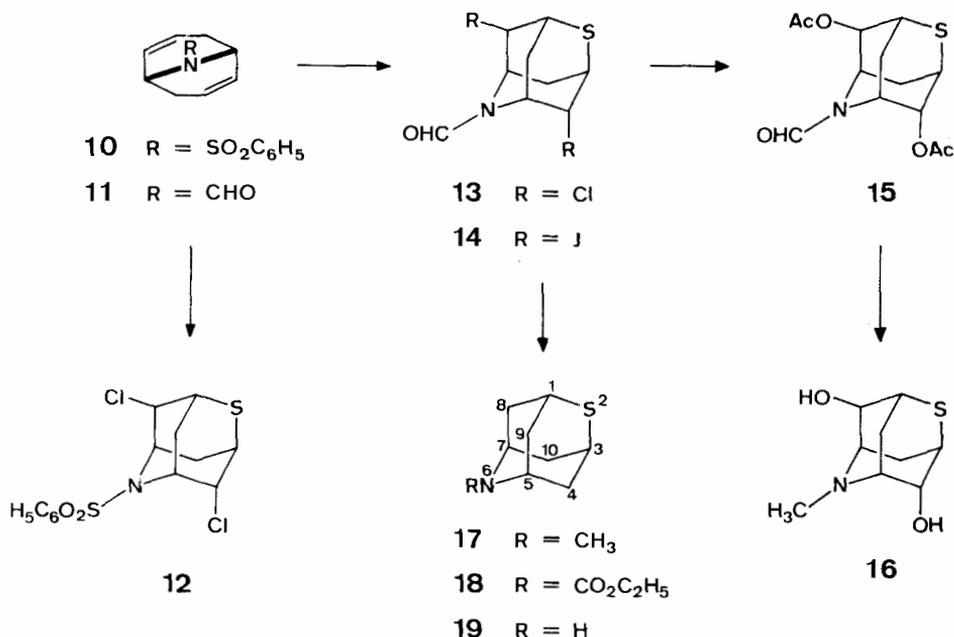
<b>a</b>	X = O	Y = O	[2]
<b>b</b>	X = O	Y = NR	[1] [3]
<b>c</b>	X = O	Y = S	[4] [5]
<b>d</b>	X = O	Y = Se	[6]
<b>e</b>	X = S	Y = S	[7]
<b>f</b>	X = S	Y = Se	[8]

<sup>3)</sup> Die Ausbeuten konnten gegenüber den in [9] erwähnten bedeutend verbessert werden, vgl. exp. Teil.

<sup>4)</sup> Vgl. auch [11].

<sup>5)</sup> 9-Aza-bicyclo[4.2.1]nonadien-(2,4) (**5**) und *N*-substituierte Derivate wurden bereits früher ausgehend von Cyclooctatetraen hergestellt [12] (vgl. auch [13]). 9-Aza-bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6)-Derivate hingegen sind unseres Wissens noch nicht beschrieben worden.





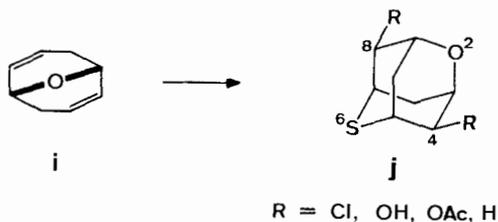
von 2-Thia-6-aza-adamantan (**19**) lieferte (92%). Das freie Amin **19** erhielt man durch Behandlung des Hydrochlorids mit Base.

Die Zuordnung der Adamantanstruktur für die Verbindungen **12–19** sowie die *trans*-Lage zur S-Brücke der Substituenten an C-4 und C-8 in **12–16** erfolgte anhand von spektroskopischen Daten, insbesondere aus NMR.-Spektren, sowie mechanistischer Überlegungen<sup>8)</sup>.

Addition von Schwefeldichlorid an das nicht konjugierte Dien **9** sowie die leichten Umwandlungen **13** → **14** und **13** → **15** werden durch den Nachbargruppeneffekt des Schwefelatoms begünstigt und können in Analogie zu bekannten Reaktionen über ein *epi*-Sulfonium-Ion (vgl. **k**) formuliert werden<sup>9)</sup>. 1,2-*epi*-Sulfonium-Ionen werden im allgemeinen *trans*-antiplanar geöffnet.

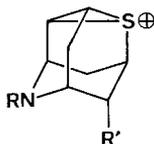
Die Resultate der vorliegenden Arbeit zeigen, dass Einführung einer Schwefelbrücke zwischen C-3 und C-7 der bicyclischen Diene **10** und **11** es ermöglicht, in ein-

<sup>8)</sup> Vgl. die ausführliche Diskussion in [4] bei den durch analoge Reaktionsfolgen aus 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6) (**i**) erhaltenen Derivaten des 2-Oxa-6-thia-adamantans (**j**).



<sup>9)</sup> Vgl. [4] und die dort angegebenen Literaturstellen.

facher Weise zu an C-4, C-8 und N-6 substituierten 2-Thia-6-aza-adamantanen als auch zum unsubstituierten Grundkörper zu gelangen.



k

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der CIBA-GEIGY AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Nach der *Aufarbeitung* wurde die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, dann wurde entweder im Vakuum eingedampft oder das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonnen abdestilliert.

*Präparative Säulenchromatographie* erfolgte, wenn nicht anders erwähnt, an der 100fachen Menge von Kieselgel *Merck* (Korngrösse 0,05–0,2 mm). – Für die *Dünnschichtchromatographie* (DS.) wurden *Merck*-DC-Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub> verwendet. Der Nachweis der Flecke erfolgte entweder unter UV.-Licht oder durch Einwirkung von Joddämpfen oder durch Besprühen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und anschliessendes Erhitzen auf ca. 140°.

*Smp.* sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

*UV.-Spektren:*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Lösungen (falls nicht anders erwähnt):  $\lambda_{\text{max}}$  sind in nm angegeben, die  $\epsilon$ -Werte in Klammern beigefügt. – *IR.-Spektren:*  $\text{CHCl}_3$ -Lösungen (falls nicht anders erwähnt);  $\nu_{\text{max}}$  sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben; *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach. – *NMR.-Spektren:*  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen bei 100 MHz (falls nicht anders erwähnt). Die Lage der Signale ist in  $\delta$ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ); *s* = Singlett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quadruplett, *m* = Multipllett, *b* = breites undeutlich strukturiertes Signal, *J* = Kopplungskonstante in Hz.  $W^{1/2}$  = Linienbreite bei halber Signalhöhe. Die durch elektronische Integration ermittelten Protonenzahlen stimmen mit den jeweils angeführten Zuordnungen der entsprechenden Signale überein. – Die *Massenspektren* (MS.) wurden an einem Massenspektrometer *Hitachi-Perkin-Elmer* RMU-6D oder RMU-6A aufgenommen.

trans, syn, trans- und trans, anti, trans-1, 2, 5, 6-Tetrabromocyclooctan (**2** und **3**) (vgl. [9] [10]). Zu einer Lösung von 50 g (463 mMol) *cis, cis*-Cyclooctadien-(1,5) (**1**) in 500 ml Hexan<sup>10</sup> wurde unter starkem Rühren bei –10° Brom (ca. 130 g) getropft bis sich die Lösung nicht mehr vollständig entfärbte. Anschliessend wurden ca. 20 ml 10-proz.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zugegeben. Nach Zugabe von 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurde zweimal mit je 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach dem Eindampfen erhielt man durch Kristallisation des Rückstandes aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Hexan 122 g (62%) eines farblosen kristallinen Gemisches von **2** und **3**. 1 g dieses Gemisches wurde an 120 g Silicagel in Hexan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -(20:1) chromatographiert (das Gemisch wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgezogen). Dabei eluierte man 448 mg (45%) **3** und 505 mg **2**.

trans, syn, trans-1, 2, 5, 6-Tetrabromocyclooctan (**2**). *Smp.* 137–138° (nach Sublimation bei 130°/0,02 Torr). IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1460<sup>s</sup>, 1432<sup>m</sup>, 1248<sup>m</sup>, 1150<sup>s</sup>, 1076<sup>m</sup>, 997<sup>w</sup>, 928<sup>m</sup>, 913<sup>m</sup>, 891<sup>w</sup>, 708<sup>w</sup>, 652<sup>s</sup>. NMR.: 2,1–2,9/*m* ( $W^{1/2}$  ca. 8)  $\text{CH}_2$ -3, -4, -7 und 8; 4,5–4,8/*m* ( $W^{1/2}$  ca. 10) CH-1, -2, -5 und 6. MS.: *m/e* 345 ( $M^+ - 79$ ), 265 ( $M^+ - 79 - 80$ ), 185 ( $M^+ - 79 - 80 - 80$ ), 106, 104.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_4$  Ber. C 22,46 H 2,83 Br 74,72% Gef. C 22,34 H 2,82 Br 74,49%

trans, anti, trans-1, 2, 5, 6-Tetrabromocyclooctan (**3**). *Smp.* 139–140° (nach Sublimation bei 120°/0,01 Torr). IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1467<sup>w</sup>, 1443<sup>m</sup>, 1429<sup>s</sup>, 1217<sup>s</sup>, 1205<sup>m</sup>, 992<sup>s</sup>, 886<sup>m</sup>, 700<sup>m</sup>, 675<sup>s</sup>. NMR.: 1,8–2,4/*m* (Hauptsignale bei 2,04 und 2,18) und 2,5–3,1/*m* (Hauptsignale bei 2,74, 2,78, 2,89, 2,92 und 2,96)

<sup>10)</sup> Gleiche Resultate wurden auch in Methylenechlorid erzielt.

CH<sub>2</sub>-3, -4, -7 und -8; 4,6–5,0 ( $W^{1/2}$  ca. 9; Hauptsignale bei 4,79 und 4,83) CH-1, -2, -5 und -6. MS.:  $m/e$  345 ( $M^+ - 79$ ), 265 ( $M^+ - 79 - 80$ ), 185 ( $M^+ - 79 - 80 - 80$ ), 105.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>4</sub> Ber. C 22,46 H 2,83 Br 74,72% Gef. C 22,48 H 2,87 Br 74,53%

*Behandlung der Tetrabromide 2 und 3 mit Methylamin.* – a) *Behandlung des Gemisches von 2 und 3.* 41 g (958 mMol) des Gemisches von **2** und **3** und 50 g (1,61 Mol) wasserfreies Methylamin wurden in einem Autoklaven geschüttelt (dreistündiges Aufheizen auf 120° und 2 Std. bei 120°). Nach dem Abkühlen versetzte man die Mischung mit 300 ml H<sub>2</sub>O und extrahierte dreimal mit je 1 l CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Das Lösungsmittel wurde über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der braune Rückstand bei 100–110°/13 Torr destilliert. Dabei resultierten 8,06 g (62,5%) farbloses, flüssiges Gemisch der Diene **4** und **8**. 460 mg davon wurden an 50 g Silicagel in NH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>OH (mit NH<sub>3</sub> gesättigte methanolische Lösung, auf das 30fache Volumen verdünnt) chromatographiert. In die eluierten Fraktionen leitete man HCl-Gas und dampfte ein. Die Lösungen der Rückstände in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden über Watte filtriert und eingedampft. Dabei resultierten 248 mg (42,5%) **4**-Hydrochlorid, 28 mg (5%) eines Gemisches der Hydrochloride von **4** und **8** sowie 280 mg (48%) **8**-Hydrochlorid. Die Amine erhielt man durch Behandlung der Hydrochloride mit 20-proz. KOH-Lösung und Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

*N-Methyl-9-azabicyclo[4.2.1]nonadien-(2,4) (4).* IR. (fl.): 3000<sup>s</sup>, 2785<sup>m</sup>, 1458<sup>s</sup>, 1441<sup>m</sup>, 1169<sup>m</sup>, 1028<sup>m</sup>, 918<sup>m</sup>, 867<sup>m</sup>, 712<sup>s</sup>, 688<sup>s</sup>. UV.: 256 (4580). MS.:  $m/e$  135 ( $M^+$ ), 120 ( $M^+ - 15$ ), 107 ( $M^+ - 28$ ); C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N = 135.

**4**-Hydrochlorid. Smp. 261–262°. IR.: 2280<sup>s</sup> (breit), 1137<sup>m</sup>, 1087<sup>m</sup>, 1007<sup>s</sup>, 910<sup>m</sup>, 888<sup>m</sup>. NMR. (60 MHz): 2,1–3,1/*m* CH<sub>2</sub>-7 und -8; 2,82/*s* 9-CH<sub>3</sub>; 4,1–4,6/*m* CH-1 und -6; 5,7–6,5/*m* CH-2, -3, -4 und -5.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N·HCl Ber. C 62,96 H 8,22 N 8,15% Gef. C 62,68 H 8,06 N 8,03%

*N-Methyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6) (8).* IR. (fl.): 3008<sup>m</sup>, 2795<sup>w</sup>, 2760<sup>w</sup>, 1650<sup>w</sup>, 1470<sup>w</sup>, 1444<sup>m</sup>, 1139<sup>s</sup>, 1049<sup>m</sup>, 967<sup>m</sup>, 917<sup>m</sup>, 880<sup>m</sup>, 871<sup>w</sup>, 854<sup>m</sup>, 800<sup>m</sup>, 737<sup>w</sup>, 702<sup>s</sup>. MS.:  $m/e$  135 ( $M^+$ ), 120 ( $M^+ - 15$ ), 108 ( $M^+ - 27$ ), 94 ( $M^+ - 41$ ); C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N = 135.

**8**-Hydrochlorid. IR.: 2360<sup>s</sup> (breit), 1468<sup>m</sup>, 1136<sup>m</sup>, 1073<sup>m</sup>, 1054<sup>m</sup>, 953<sup>m</sup>, 874<sup>m</sup>; (Nujol): 3023<sup>w</sup>, 2440<sup>s</sup> (breit), 1153<sup>m</sup>, 1132<sup>w</sup>, 1074<sup>m</sup>, 1054<sup>m</sup>, 1021<sup>w</sup>, 975<sup>w</sup>, 956<sup>m</sup>, 928<sup>w</sup>, 877<sup>m</sup>, 742<sup>m</sup>, 719<sup>s</sup>, 710<sup>m</sup>. NMR. (60 MHz): 2,19/*d* J<sub>4endo,4exo</sub> (bzw. J<sub>8endo,8exo</sub>) = 18,5 (zusätzl. Aufsp. durch  $J = 4$  und  $J \leq 1$ ) CH-4<sub>endo</sub> (bzw. CH-8<sub>endo</sub>); 2,6–3,4/*b* CH-4<sub>exo</sub> (bzw. CH-8<sub>exo</sub>); 2,90/*s* 9-CH<sub>3</sub>; 3,85–4,20/*m* CH-1 und -5; 5,55–6,2/*m* CH-2, -3, -6 und -7.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N·HCl Ber. C 62,96 H 8,22 N 8,15% Gef. C 63,05 H 8,27 N 8,28%

b) *Behandlung von 2.* 300 mg (0,70 mMol) **2** wurden mit 2 ml Methylamin im Bombenrohr 3 Std. bei 140° gehalten. Nach dem Abkühlen wurden 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben und das Gemisch durch Abdestillieren über eine Vigreux-Kolonnen auf ca. 3 ml eingengt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>·HBr über Celite dampfte man ein. Destillation des Rückstands bei ca. 85°/13 Torr ergab 58,5 mg (62%) eines Gemisches der beiden Diene **4** und **8** im Verhältnis von 3:1 (bestimmt mittels NMR.).

c) *Behandlung von 3.* Ein Gemisch von 300 mg (0,70 mMol) **3** und 2 ml Methylamin wurde 3 Std. bei 140° in einem Bombenrohr gehalten. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 30 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und extrahierte dreimal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonnen erhielt man durch Destillation (85°/13 Torr) des Rückstandes 55 mg (58%) des Diens **8**. Mittels DS. konnten nur Spuren des Isomeren **4** nachgewiesen werden.

*Behandlung des Diens 4 mit Methylamin und HBr.* 100 mg (0,741 mMol) **4**, 200 mg (1,78 mMol) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>·HBr und 2 ml Methylamin wurden 3 Std. bei 140° im Autoklaven gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, durch Abdestillieren über eine Vigreux-Kolonnen auf ca. 2 ml eingengt und über Watte filtriert. Im Filtrat konnte mittels DS. (mit NH<sub>3</sub> gesättigte methanolische Lösung, auf das 30fache Volumen verdünnt) keine Spur des isomeren **8** nachgewiesen werden.

*Behandlung der Tetrabromide 2 und 3 mit Ammoniak.* 158 g (0,369 Mol) des Gemisches von **2** und **3** wurden mit 500 ml Ammoniak in einem Schüttelautoklaven innerhalb von 2 Std. auf 120° erhitzt und 5 Std. bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen verdünnte man das Gemisch

mit 750 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , filtrierte vom ausgefallenen Ammoniumbromid ab, engte das Filtrat durch Abdestillieren über eine *Vigreux*-Kolonnen ein und filtrierte erneut von weiterem Ammoniumbromid ab. Eindampfen lieferte ein bräunliches Öl, das durch Destillation (110–145°/13 Torr) 25,3 g (57%) farbloses Gemisch der Diene **5** und **9** ergab. 14 g dieses Gemisches wurden in Methanol an 600 g Silicagel chromatographiert. Die Eluate sättigte man mit HCl-Gas und isolierte die Diene als ihre Hydrochloride. Dabei resultierten 7,182 g 5-Hydrochlorid, 0,922 g eines Gemisches der Hydrochloride von **5** und **9** sowie 5,010 g 9-Hydrochlorid. Die reinen Fraktionen behandelte man mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und extrahierte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man jeweils nach Destillation (75–80°/13 Torr) die Amine **5** und **9**.

*9-Azabicyclo[4.2.1]nonadien-(2,4)* (**5**). IR. (fl.): 3315<sup>w</sup>, 3240<sup>w</sup>, 3002<sup>s</sup>, 1460<sup>w</sup>, 1399<sup>m</sup>, 1379<sup>m</sup>, 1106<sup>m</sup>, 1042<sup>m</sup>, 948<sup>m</sup>, 873<sup>s</sup>, 848<sup>m</sup>, 757<sup>s</sup>, 710<sup>s</sup>. UV.: 249 (4840, Schulter), 254 (5030, Schulter), 257 (5070), 267 (4180, Schulter), 279 (2030, Schulter). NMR.: 1,7–2,4/*m*  $\text{CH}_2$ -7 und -8, NH-9; 3,65–4,0/*m* CH-1 und -6; 5,5–5,85/*m* CH-3 und -4; 6,0–6,35/*m* CH-2 und -5. MS.: *m/e* 121 ( $M^+$ ), 106 ( $M^+ - 15$ ), 104 ( $M^+ - 17$ ), 93 ( $M^+ - 28$ );  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} = 121$ .

**5-Hydrochlorid**. IR.: 2760<sup>s</sup>, 2680<sup>s</sup>, 2640<sup>m</sup>, 2555<sup>s</sup>, 1578<sup>s</sup>, 1459<sup>m</sup>, 1423<sup>m</sup>, 907<sup>s</sup>.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$  Ber. C 60,95 H 7,67 N 8,89% Gef. C 60,96 H 7,63 N 8,91%

*9-Azabicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6)* (**9**). IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3018<sup>m</sup>, 2820<sup>m</sup>, 1646<sup>w</sup>, 1443<sup>w</sup>, 1427<sup>m</sup>, 1088<sup>m</sup>, 1060<sup>w</sup>, 974<sup>m</sup>, 932<sup>m</sup>, 911<sup>w</sup>, 878<sup>s</sup>, 705<sup>s</sup>. NMR.: 1,73/*s* NH-9; 1,83/*d*  $J_4$ *endo*, *exo* (bzw.  $J_8$ *endo*, *exo*) = 18 (zusätzl. Aufsp. durch  $J = 4$ ) CH-4*endo* (bzw. CH-8*endo*); 2,41/*d*  $J_4$ *endo*, *exo* (bzw.  $J_8$ *endo*, *exo*) = 18 (zusätzl. Aufsp. durch  $J = 7,5$  und  $J \leq 1$ ) CH-4*exo* (bzw. CH-8*exo*); 3,65/*m* ( $W^{1/2}$  ca. 11) CH-1 und -5; 5,6–5,9/*m* ( $W^{1/2}$  ca. 6) CH-2, -3, -6 und -7. MS.: *m/e* 121 ( $M^+$ ), 106 ( $M^+ - 15$ ), 104 ( $M^+ - 17$ ), 93 ( $M^+ - 28$ ), 80 ( $M^+ - 41$ );  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} = 121$ .

**9-Hydrochlorid**. IR.: 2840<sup>s</sup>, 2750<sup>s</sup>, 2700<sup>s</sup>, 2670<sup>s</sup>, 2575<sup>m</sup>, 2520<sup>m</sup>, 1587<sup>s</sup>.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$  Ber. C 60,95 H 7,67 N 8,89% Gef. C 60,94 H 7,59 N 8,81%

*N-Benzolsulfonyl-9-azabicyclo[4.2.1]nonadien-(2,4)* (**6**). Eine Lösung von 71 mg (0,587 mMol) Dien **5** in 2 ml Benzol und ca. 0,5 ml Pyridin wurde tropfenweise mit 120 mg Benzolsulfonylchlorid versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur gab man 10 ml 10-proz. HCl zu, extrahierte dreimal mit je 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und dampfte den Extrakt ein. Filtration der Lösung des Rückstands in Hexan-Aceton-(3:2) über 5 g Silicagel und Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Hexan lieferte 119 mg (78%) **6**, Smp. 127–128°. IR.: 1481<sup>w</sup>, 1462<sup>w</sup>, 1449<sup>s</sup>, 1344<sup>s</sup>, 1331<sup>s</sup>, 1312<sup>m</sup>, 1161<sup>s</sup>, 1103<sup>s</sup>, 1074<sup>m</sup>, 1028<sup>w</sup>, 1002<sup>w</sup>, 912<sup>m</sup>, 967<sup>w</sup>, 643<sup>m</sup>. NMR.: 1,85–2,2/*m*  $\text{CH}_2$ -7 und -8; 4,35–4,65/*m* CH-1 und -6; 5,3–5,6/*m* CH-3 und -4; 5,7–6,1/*m* CH-2 und -5; 7,2–7,5/*m* (3 H) und 7,65–7,9/*m* (2 H)  $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ . MS.: *m/e* 261 ( $M^+$ ), 141 ( $M^+ - 120$ ), 120 ( $M^+ - 141$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$  Ber. C 64,36 H 5,79 N 5,36% Gef. C 64,41 H 5,82 N 5,23%

*N-Formyl-9-azabicyclo[4.2.1]nonadien-(2,4)* (**7**). Ein Gemisch von 363 mg (3,00 mMol) Dien **5** und ca. 3 ml Ameisensäure-äthylester wurde in einem Bombenrohr 15 Std. bei 105° gehalten. Eindampfen und Destillation (150°/13 Torr) des Rückstandes ergab 442 mg (99%) **7**. IR. (fl.): 3025<sup>w</sup>, 2745<sup>w</sup>, 1663<sup>s</sup>, 1592<sup>w</sup>, 1428<sup>m</sup>, 1416<sup>m</sup>, 1392<sup>m</sup>, 915<sup>m</sup>, 869<sup>w</sup>, 757<sup>w</sup>, 707<sup>s</sup>; ( $\text{CHCl}_3$ ): 2750<sup>w</sup>, 1662<sup>s</sup>, 1592<sup>w</sup>, 1428<sup>m</sup>, 1390<sup>m</sup>, 913<sup>w</sup>, 868<sup>w</sup>. UV.: 247 (4970, Schulter), 254 (5370), 262 (4920, Schulter), 273 (2480, Schulter). NMR.: 2,0–2,4/*m* ( $W^{1/2}$  ca. 6)  $\text{CH}_2$ -7 und -8; 4,35/*m* ( $W^{1/2}$  ca. 10) CH-1 (bzw. CH-6); 4,81/*m* ( $W^{1/2}$  ca. 12) CH-6 (bzw. CH-1); 5,6–6,0/*m* CH-3 und -4; 6,0–6,4/*m* CH-2 und -5; 8,17/*s*  $-\text{CHO}$ . MS.: *m/e* 149 ( $M^+$ ), 132 ( $M^+ - 17$ ), 121 ( $M^+ - 28$ ), 104 ( $M^+ - 28 - 17$ );  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} = 149$ .

*N-Benzolsulfonyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6)* (**10**). Eine Lösung von 80 mg (0,661 mMol) Dien **9** in 3 ml Benzol wurde mit 0,5 ml Pyridin und 150 g Benzolsulfonylchlorid 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand mit 5 ml 10-proz. HCl versetzt und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Filtration der Lösung des Rohproduktes in Hexan-Aceton-(3:2) über 5 g Silicagel und Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Hexan lieferte 145,5 mg (84,5%) **10**, Smp. 162–164°. IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3050<sup>w</sup>, 3025<sup>m</sup>, 1480<sup>w</sup>, 1448<sup>m</sup>, 1429<sup>w</sup>, 1379<sup>m</sup>, 1352<sup>s</sup>, 1331<sup>s</sup>, 1311<sup>m</sup>, 1263<sup>w</sup>, 1219<sup>w</sup>, 1170<sup>s</sup>, 1108<sup>s</sup>, 1072<sup>w</sup>, 1057<sup>s</sup>, 1048<sup>m</sup>, 1025<sup>w</sup>, 980<sup>w</sup>, 964<sup>m</sup>, 949<sup>s</sup>, 915<sup>w</sup>, 893<sup>m</sup>, 703<sup>s</sup>, 691<sup>s</sup>, 668<sup>s</sup>. NMR.: 1,82/*d*  $J_4$ *endo*, *exo* (bzw.  $J_8$ *endo*, *exo*) = 18 (zusätzl. Aufsp. durch  $J = 3,5$ ) CH-4*endo* (bzw. CH-8*endo*); 2,36/*d*  $J_4$ *endo*, *exo* (bzw.  $J_8$ *endo*, *exo*) = 18 (zusätzl. Aufsp. durch  $J = 9$  und  $J \leq 1$ ) CH-4*exo* (bzw. CH-8*exo*); 4,54/*m* ( $W^{1/2}$  ca. 12) CH-1 und -5; 5,45–5,85/*m* ( $W^{1/2}$  ca. 6) CH-2, -3, -6

und -7; 7,2–7,6/m (3H) und 7,65–7,95/m (2H) –SO<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. MS.: *m/e* 261 (*M*<sup>+</sup>), 220 (*M*<sup>+</sup> – 41), 141 (*M*<sup>+</sup> – 120), 120 (*M*<sup>+</sup> – 141).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S Ber. C 64,36 H 5,79 N 5,36% Gef. C 64,15 H 5,85 N 5,30%

*N*-Formyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6) (**11**). 200 mg (1,65 mMol) Dien **9** und 3 ml Äthylformiat erhitzte man in einem Bombenrohr ca. 16 Std. auf 105–110°. Das Gemisch wurde eingedampft und der Rückstand destilliert (140°/13 Torr), was 243 mg (99%) **11**, Smp. 55–57° (nach Sublimation bei 55°/0,01 Torr), ergab. IR.: 3000<sup>m</sup>, 2760<sup>w</sup>, 1669<sup>s</sup>, 1646<sup>s</sup>, 1447<sup>m</sup>, 1398<sup>m</sup>, 1063<sup>m</sup>, 989<sup>w</sup>, 983<sup>w</sup>, 908<sup>m</sup>. NMR.: 1,96/d *J*<sub>8endo, 8exo</sub> (bzw. *J*<sub>4endo, 4exo</sub>) = 18 [zusätzl. Aufsp. durch *J*<sub>7, 8endo</sub> (bzw. *J*<sub>3, 4endo</sub>) ca. 3 und *J*<sub>1, 8endo</sub> (bzw. *J*<sub>4endo, 5</sub>) ca. ≤ 1] CH-8endo (bzw. CH-4endo); 2,06/d *J*<sub>4endo, 4exo</sub> (bzw. *J*<sub>8endo, 8exo</sub>) = 18 [zusätzl. Aufsp. durch *J*<sub>3, 4endo</sub> (bzw. *J*<sub>7, 8endo</sub>) ca. 3 und *J*<sub>4endo, 5</sub> (bzw. *J*<sub>1, 8endo</sub>) ca. ≤ 1] CH-4endo (bzw. CH-8endo); 2,52/d *J*<sub>8endo, 8exo</sub> (bzw. *J*<sub>4endo, 4exo</sub>) = 18 [zusätzl. Aufsp. durch *J*<sub>1, 8exo</sub> (bzw. *J*<sub>4exo, 5</sub>) ca. 5] CH-8exo (bzw. CH-4exo); 2,55/d *J*<sub>4endo, 4exo</sub> (bzw. *J*<sub>8endo, 8exo</sub>) = 18 [zusätzl. Aufsp. durch *J*<sub>4exo, 5</sub> (bzw. *J*<sub>1, 8exo</sub>) ca. 5] CH-4exo (bzw. CH-8exo); 4,24/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 11) CH-1 (bzw. CH-5); 5,01/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 12) CH-5 (bzw. CH-1); 5,55–5,95/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 8) CH-2, -3, -6 und -7; 8,07/s –CHO. MS.: *m/e* 149 (*M*<sup>+</sup>), 132 (*M*<sup>+</sup> – 17), 120 (*M*<sup>+</sup> – 29), 104 (*M*<sup>+</sup> – 28 – 17).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO Ber. C 72,45 H 7,43 N 9,39% Gef. C 72,26 H 7,43 N 9,25%

*N*-Benzolsulfonyl-4<sup>N</sup>, 8<sup>N</sup>-dichloro-2-thia-6-aza-adamantan (**12**). Zu einer Lösung von 400 mg (1,53 mMol) Dien **10** in 60 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei –70° unter Stickstoff während 20 Min. eine Lösung von 700 mg (6,79 mMol) Schwefeldichlorid in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Anschliessend liess man langsam auf Zimmertemperatur erwärmen, fügte 15 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zu und extrahierte dreimal mit je 70 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Das Rohprodukt wurde an 59 g Silicagel in Benzol-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-EtOAc-(8:2:1) chromatographiert. Man eluierte 285 mg (51%) **12**, Smp. 264–265° (nach Sublimation bei 180°/0,01 Torr). IR.: 1480<sup>w</sup>, 1449<sup>m</sup>, 1434<sup>w</sup>, 1390<sup>m</sup>, 1351<sup>s</sup>, 1322<sup>s</sup>, 1301<sup>w</sup>, 1262<sup>w</sup>, 1171<sup>s</sup>, 1665<sup>s</sup>, 1158<sup>s</sup>, 1111<sup>m</sup>, 1103<sup>s</sup>, 1073<sup>w</sup>, 1044<sup>s</sup>, 977<sup>w</sup>, 966<sup>m</sup>, 945<sup>s</sup>, 911<sup>w</sup>, 905<sup>w</sup>, 845<sup>w</sup>, 658<sup>m</sup>. NMR.: 2,30/d *J*<sub>9<sup>S</sup>, 9<sup>N</sup></sub> (bzw. *J*<sub>10<sup>S</sup>, 10<sup>N</sup></sub>) = 13,5 (zusätzl. Aufspaltungen) CH-9<sup>S</sup> (bzw. CH-10<sup>S</sup>); 2,95/d *J*<sub>9<sup>S</sup>, 9<sup>N</sup></sub> (bzw. *J*<sub>10<sup>S</sup>, 10<sup>N</sup></sub>) = 13,5 (zusätzl. Aufsp. durch zweimal *J* = 4) CH-9<sup>N</sup> (bzw. CH-10<sup>N</sup>); ca. 2,98/m CH-1 und -3; 4,36/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 9) CH-5 und -7; 4,63/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 6) CH-4<sup>S</sup> und -8<sup>S</sup>; 7,3–7,7/m (3H) und 7,7–8,0/m (2H) –SO<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. (DMSO, 100 MHz): 2,31/d *J*<sub>9<sup>S</sup>, 9<sup>N</sup></sub> (bzw. *J*<sub>10<sup>S</sup>, 10<sup>N</sup></sub>) = 13,5 (zusätzl. Aufsp. durch *J* < 2) CH-9<sup>S</sup> (bzw. CH-10<sup>S</sup>); 2,68/d *J*<sub>9<sup>S</sup>, 9<sup>N</sup></sub> (bzw. *J*<sub>10<sup>S</sup>, 10<sup>N</sup></sub>) = 13,5 (zusätzl. Aufsp. durch zweimal *J* = 4) CH-9<sup>N</sup> (bzw. CH-10<sup>N</sup>); 3,08/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 6) CH-1 und -3; 4,26/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 9) CH-5 und -7; 4,82/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 6) CH-4<sup>S</sup> und -8<sup>S</sup>; 7,4–7,65/m (3H) und 7,65–7,9/m (2H) –SO<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. MS.: *m/e* 363 (*M*<sup>+</sup>), 328 (*M*<sup>+</sup> – 35), 254 (*M*<sup>+</sup> – 109).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 46,15 H 4,15 N 3,89% Gef. C 46,30 H 4,24 N 3,99%

*N*-Formyl-4<sup>N</sup>, 8<sup>N</sup>-dichloro-2-thia-6-aza-adamantan (**13**). Zu einer Lösung von 300 mg (2,01 mMol) Dien **11** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei –70° unter Stickstoff während 20 Min. eine Lösung von 1,40 g (13,6 mMol) Schwefeldichlorid in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Anschliessend liess man langsam auf Zimmertemperatur erwärmen, dampfte ab, versetzte den Rückstand mit wenig CCl<sub>4</sub> und dampfte ein. Den Rückstand (723 mg) chromatographierte man an 10 g Silicagel in Hexan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Aceton-(3:3:2) (aufgezogen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Umkristallisation des eluierten Produktes aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–CCl<sub>4</sub> lieferte 360 mg (71%) **13**, Smp. 255–256° (Zersetzung). IR.: 2775<sup>w</sup>, 1675<sup>s</sup>, 1433<sup>s</sup>, 1401<sup>m</sup>, 1351<sup>m</sup>, 1321<sup>m</sup>, 1284<sup>m</sup>, 1264<sup>w</sup>, 1267<sup>w</sup>, 1111<sup>w</sup>, 1052<sup>w</sup>, 1043<sup>m</sup>, 998<sup>m</sup>, 982<sup>w</sup>, 953<sup>m</sup>, 921<sup>w</sup>, 862<sup>w</sup>, 848<sup>w</sup>, 648<sup>w</sup>. NMR. (200 MHz): 2,31/d *J*<sub>9<sup>N</sup>, 9<sup>S</sup></sub> (bzw. *J*<sub>10<sup>N</sup>, 10<sup>S</sup></sub>) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch *J*<sub>1, 9<sup>S</sup></sub> (bzw. *J*<sub>3, 10<sup>S</sup></sub>) ca. 2,5 und *J*<sub>5, 9<sup>S</sup></sub> (bzw. *J*<sub>7, 10<sup>S</sup></sub>) < 2] CH-9<sup>S</sup> (bzw. CH-10<sup>S</sup>); 2,43/d *J*<sub>10<sup>N</sup>, 10<sup>S</sup></sub> (bzw. *J*<sub>9<sup>N</sup>, 9<sup>S</sup></sub>) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch *J*<sub>3, 10<sup>S</sup></sub> (bzw. *J*<sub>1, 9<sup>S</sup></sub>) ca. 2,5 und *J*<sub>7, 10<sup>S</sup></sub> (bzw. *J*<sub>5, 9<sup>S</sup></sub>) < 2] CH-10<sup>S</sup> (bzw. CH-9<sup>S</sup>); 2,83/d *J*<sub>9<sup>N</sup>, 9<sup>S</sup></sub> (bzw. *J*<sub>10<sup>N</sup>, 10<sup>S</sup></sub>) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch *J*<sub>1, 9<sup>N</sup></sub> = *J*<sub>5, 9<sup>N</sup></sub> (bzw. *J*<sub>3, 10<sup>N</sup></sub> = *J*<sub>7, 10<sup>N</sup></sub>) = 4] CH-9<sup>N</sup> (bzw. CH-10<sup>N</sup>); 2,97/d *J*<sub>10<sup>N</sup>, 10<sup>S</sup></sub> (bzw. *J*<sub>9<sup>N</sup>, 9<sup>S</sup></sub>) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch *J*<sub>3, 10<sup>N</sup></sub> = *J*<sub>7, 10<sup>N</sup></sub> (bzw. *J*<sub>1, 9<sup>N</sup></sub> = *J*<sub>5, 9<sup>N</sup></sub>) = 4] CH-10<sup>N</sup> (bzw. CH-9<sup>N</sup>); 3,07/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 13) CH-1 und -3; 3,89/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 9) CH-7 (bzw. CH-5); 4,76/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 7) CH-4<sup>S</sup> und -8<sup>S</sup>; 4,83/m (*W*<sup>1/2</sup> ca. 10) CH-5 (bzw. CH-7); 8,12/s –CHO. MS.: *m/e* 251 (*M*<sup>+</sup>), 216 (*M*<sup>+</sup> – 35), 142 (*M*<sup>+</sup> – 109).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NOS Ber. C 42,87 H 4,40 N 5,56% Gef. C 42,78 H 4,40 N 5,62%

*N*-Formyl-4<sup>N</sup>, 8<sup>N</sup>-dijodo-2-thia-6-aza-adamantan (**14**). 100 mg (0,397 mMol) **13** und 1 g (6,67 mMol) NaJ in 15 ml Diäthylketon wurden 2 Tage unter Rückfluss gekocht (N<sub>2</sub>). Das Gemisch wurde abgedampft, der Rückstand mit 5 ml H<sub>2</sub>O versetzt und dreimal mit je 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extra-

hiert. Filtration des Rohproduktes über 5 g Silicagel in Hexan-Aceton- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -(3:3:2) und anschliessende Kristallisation des eingedampften Filtrates aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CCl}_4$  ergab 142 mg (82%) **14**, Smp. 202–204° (Zersetzung). IR.: 2770 $w$ , 1675 $s$ , 1428 $s$ , 1402 $m$ , 1350 $m$ , 1318 $m$ , 1278 $m$ , 1136 $m$ , 1038 $s$ , 996 $m$ , 979 $m$ , 948 $m$ , 903 $w$ . NMR. (220 MHz): 2,56/d  $J_{9^N,9^S}$  (bzw.  $J_{10^N,10^S}$ ) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch  $J_{1,9^S}$  (bzw.  $J_{3,10^S}$ ) und  $J_{5,9^S}$  (bzw.  $J_{7,10^S}$ ) von je ca.  $\leq 2,5$ ] CH-9 $S$  (bzw. CH-10 $S$ ); 2,72/d  $J_{10^N,10^S}$  (bzw.  $J_{9^N,9^S}$ ) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch  $J_{3,10^S}$  (bzw.  $J_{1,9^S}$ ) und  $J_{7,10^S}$  (bzw.  $J_{5,9^S}$ ) von je  $\leq 2,5$ ] CH-10 $S$  (bzw. CH-9 $S$ ); 2,95/d  $J_{9^N,9^S}$  (bzw.  $J_{10^N,10^S}$ ) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch  $J_{1,9^N} = J_{5,9^N}$  (bzw.  $J_{3,10^N} = J_{7,10^N}$ ) = 4] CH-9 $N$  (bzw. CH-10 $N$ ); 3,09/d  $J_{10^N,10^S}$  (bzw.  $J_{9,9^S} = 14$  [zusätzl. Aufsp. durch  $J_{3,10^N} = J_{7,10^N}$ ] (bzw.  $J_{1,9^N} = J_{5,9^N} = 4$ ) CH-10 $N$  (bzw. CH-9 $N$ ); 3,24/m ( $W^{1/2}$  ca. 14) CH-1 und -3; 4,06/m ( $W^{1/2}$  ca. 10) CH-7 (bzw. CH-5); 4,93/m ( $W^{1/2}$  ca. 10) CH-5 (bzw. CH-7); 5,26/m ( $W^{1/2}$  ca. 6) CH-8 $S$  (bzw. CH-4 $S$ ); 5,37/m ( $W^{1/2}$  ca. 6) CH-4 $S$  (bzw. CH-8 $S$ ); 8,18/s –CHO. MS.:  $m/e$  308 ( $M^+ - 127$ ), 180 ( $M^+ - 127 - 128$ ), 152 ( $M^+ - 127 - 128 - 28$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{J}_2\text{NOS}$  Ber. C 24,79 H 2,72 N 3,21% Gef. C 24,89 H 2,56 N 3,35%

*N*-Formyl-4 $N$ ,8 $N$ -diacetoxy-2-thia-6-aza-adamantan (**15**). Ein Gemisch von 150 mg (0,596 mMol) Dichlorid **13** und 400 mg (1,59 mMol) Silberacetat in 2 ml AcOH wurde 3 Std. bei 60° gerührt, dann auf 30 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegossen und viermal mit je 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Der Eindampfdruckstand (182 mg rohes **15**) wurde an 18 g Silicagel in Hexan-Aceton-(1:1) chromatographiert. Neben 35 mg eines nicht untersuchten Nebenproduktes eluierte man 122 mg (68,5%) **15**. Nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CCl}_4$ -Hexan und anschliessender Sublimation (170°/0,04 Torr) Smp. 179–180°. IR.: 2770 $w$ , 1741 $s$ , 1670 $s$ , 1435 $m$ , 1399 $w$ , 1230 $s$ , 1110 $w$ , 1068 $w$ , 1028 $s$ , 989 $w$ , 973 $w$ , 892 $w$ . NMR. (220 MHz): 2,08/s 8 $N$ -OCOCH $_3$  (bzw. 4 $N$ -OCOCH $_3$ ); 2,11/s 4 $N$ -OCOCH $_3$  (bzw. 8 $N$ -OCOCH $_3$ ); 2,30/d  $J_{9^N,9^S}$  (bzw.  $J_{10^N,10^S}$ ) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch  $J_{1,9^S}$  (bzw.  $J_{3,10^S}$ ) ca. 2,5 und  $J_{5,9^S}$  (bzw.  $J_{7,10^S}$ )  $\leq 2$ ] CH-9 $S$  (bzw. CH-10 $S$ ); 2,39/d  $J_{10^N,10^S}$  (bzw.  $J_{9^N,9^S}$ ) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch  $J_{3,10^S}$  (bzw.  $J_{1,9^S}$ ) ca. 2,5 und  $J_{7,10^S}$  (bzw.  $J_{5,9^S}$ )  $\leq 2$ ] CH-10 $S$  (bzw. CH-9 $S$ ); 2,55/d  $J_{9^N,9^S}$  (bzw.  $J_{10^N,10^S}$ ) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch  $J_{1,9^N} = J_{5,9^N}$  (bzw.  $J_{3,10^N} = J_{7,10^N}$ ) = 4] CH-9 $N$  (bzw. CH-10 $N$ ); 2,66/d  $J_{10^N,10^S}$  (bzw.  $J_{9^N,9^S}$ ) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch  $J_{3,10^N} = J_{7,10^N}$  (bzw.  $J_{1,9^N} = J_{5,9^N}$ ) = 4] CH-10 $N$  (bzw. CH-9 $N$ ); 3,01/m ( $W^{1/2}$  ca. 10) CH-1 und -3; 3,87/m ( $W^{1/2}$  ca. 10) CH-7 (bzw. CH-5); 4,76/m ( $W^{1/2}$  ca. 10) CH-5 (bzw. CH-7); 5,25/m ( $W^{1/2}$  ca. 7) CH-8 $S$  (bzw. CH-4 $S$ ); 5,32/m ( $W^{1/2}$  ca. 7) CH-4 $S$  (bzw. CH-8 $S$ ); 8,05/s –CHO. MS.:  $m/e$  299 ( $M^+$ ), 239 ( $M^+ - 60$ ), 197, 180, 179, 149.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$  Ber. C 52,17 H 5,73 N 4,68% Gef. C 52,15 H 5,74 N 4,65%

*N*-Methyl-4 $N$ ,8 $N$ -dihydroxy-2-thia-6-aza-adamantan (**16**). 65 mg (0,218 mMol) **15** wurden mit ca. 10 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 5 ml Äther 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Zugabe von 10 ml  $\text{CHCl}_3$  zerstörte man überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  mit ges. Ammoniumsulfat-Lösung und filtrierte das Ganze über Celite. Nach dem Waschen mit 100 ml  $\text{CHCl}_3$  und Eindampfen des Filtrates erhielt man 32 mg (74%) **16**, welches nach Sublimation (170°/0,02 Torr) bei ca. 240–250° (ab ca. 150° wachstartig) schmolz. IR.: 3600 $m$ , 3450 $m$  (breit), 2785 $w$ , 1451 $m$ , 1394 $m$ , 1378 $m$ , 1144 $w$ , 1038 $s$ , 1017 $s$ , 984 $w$ , 949 $s$ , 903 $m$ , 889 $m$ . NMR.: 1,80–2,15/m CH-9 $S$  und -10 $S$ ; 2,6–3,0/m CH-1, -3, -5, -7, -9 $N$  und -10 $N$ ; 2,82/s 6-CH $_3$ ; 4,13/m ( $W^{1/2}$  ca. 6) CH-4 $S$  und -8 $S$ . MS.:  $m/e$  201 ( $M^+$ ), 184 ( $M^+ - 33$ ), 150, 144, 110;  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S} = 201$ .

*N*-Methyl-2-thia-6-aza-adamantan (**17**). – a) Aus Dichlorid **13**. Eine Lösung von 141 mg (0,560 mMol) **13** in 10 ml Äther wurde mit ca. 50 mg  $\text{LiAlH}_4$  20 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Das Gemisch wurde bei 0° mit Celite und ges. Ammoniumsulfat-Lösung versetzt (Zerstörung des überschüssigen  $\text{LiAlH}_4$ ) bis sich alles zusammenballte. Nach Zugabe von 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde über Celite filtriert und mit 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgewaschen. Nach Einleiten von HCl-Gas in das Filtrat dampfte man ein. Zur Abtrennung von gebildetem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde der Rückstand in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und die Lösung nach Filtration über Watte eingedampft: 101 mg (88%) rohes **17**-Hydrochlorid. Nach Zugabe von 3 ml 10-proz. NaOH extrahierte man dreimal mit je 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel sorgfältig über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Chromatographie des Rückstandes an 15 g Silicagel in  $\text{NH}_3$ - $\text{CH}_3\text{OH}$  (mit  $\text{NH}_3$  gesättigte methanolische Lösung, auf das 40fache Volumen verdünnt) und Behandlung des Eluates mit HCl-Gas lieferte 84 mg (73%) **17**-Hydrochlorid.

45 mg **17**-Hydrochlorid wurden mit 0,5 ml 10-proz. NaOH versetzt und dreimal mit je 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonne erhielt man 36,5 mg (72,5% bez. **13**) Amin **17**.

**Amin 17.** Smp. 171–173°. IR.: 2810<sup>w</sup>, 2785<sup>w</sup>, 1463<sup>w</sup>, 1435<sup>m</sup>, 1089<sup>s</sup>, 1051<sup>m</sup>, 1017<sup>w</sup>, 970<sup>w</sup>. NMR.: 2,16/d J<sub>4S,4N</sub> (bzw. J<sub>8S,8N</sub>, J<sub>9S,9N</sub>, J<sub>10S,10N</sub>) = 12 (zusätzl. Aufsp. durch J < 2) CH-4<sup>s</sup> (bzw. CH-8<sup>s</sup>, -9<sup>s</sup> und -10<sup>s</sup>); 2,45/d J<sub>4S,4N</sub> (bzw. J<sub>8S,8N</sub>, J<sub>9S,9N</sub>, J<sub>10S,10N</sub>) = 12 (zusätzl. Aufsp. durch zweimal J = 3,5) CH-4<sup>N</sup> (bzw. CH-8<sup>N</sup>, -9<sup>N</sup> und -10<sup>N</sup>); 2,56/s 6-CH<sub>3</sub>; 2,8–3,1/m (W<sup>1/2</sup> ca. 10) CH-1, -3, -5 und -7. MS.: m/e 169 (M<sup>+</sup>), 136 (M<sup>+</sup>–33), 122 (M<sup>+</sup>–33–14), 108, 94; C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NS = 169.

**17-Hydrochlorid.** IR.: 2370<sup>s</sup> (breit), 1475<sup>w</sup>, 1436<sup>m</sup>, 1092<sup>m</sup>, 1044<sup>m</sup>, 994<sup>m</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NS·HCl Ber. C 52,54 H 7,84 N 6,81% Gef. C 52,65 H 7,88 N 6,75%

b) *Aus Dijodid 14.* Eine Lösung von 117 mg (0,269 mMol) **14** in 15 ml Äther wurde mit ca. 50 mg LiAlH<sub>4</sub> 20 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Aufarbeitung wie unter a) ergab 41,5 mg (75%) **17-Hydrochlorid**. 33 mg dieses Hydrochlorids wurden mit 0,5 ml 40-proz. KOH versetzt und dreimal mit je 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine *Vigreux*-Kolonne und Sublimation (80–85°/0,03 Torr) des Rückstandes erhielt man 24,5 mg (68% bez. auf **14**) **Amin 17**.

*N-Äthoxycarbonyl-2-thia-6-aza-adamantan (18).* Ein Gemisch von 95 mg (0,621 mMol) **17** und 200 mg (1,84 mMol) Chlorameisensäure-äthylester in 5 ml Benzol wurde 3 Std. bei ca. 70° gerührt. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand mit 3 ml H<sub>2</sub>O versetzt und dreimal mit je 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde destilliert (100°/0,02 Torr): 108,5 mg (85%) **18**. IR.: 1678<sup>s</sup>, 1483<sup>w</sup>, 1467<sup>w</sup>, 1428<sup>m</sup>, 1372<sup>m</sup>, 1339<sup>m</sup>, 1327<sup>s</sup>, 1108<sup>m</sup>, 1082<sup>s</sup>, 1059<sup>w</sup>. NMR.: 1,30/t J = 7 –CH<sub>3</sub>; 2,0–2,5/m (AB-Spektrum) CH<sub>2</sub>-4, -8, -9 und -10; 3,02/m (W<sup>1/2</sup> ca. 9) CH-1 und -3; 4,18/q J = 7 –CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–; 4,52/m (W<sup>1/2</sup> ca. 17) CH-5 und -7. MS.: m/e 227 (M<sup>+</sup>), 194 (M<sup>+</sup>–33); C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S = 227.

*2-Thia-6-aza-adamantan (19).* 62,5 mg (0,275 mMol) **18** wurden mit 10 ml 20-proz. Salzsäure 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Eindampfen lieferte 55 mg rohes **19-Hydrochlorid**. Umkristallisation aus CH<sub>3</sub>OH–CCl<sub>4</sub> ergab 48 mg (91,5%) Hydrochlorid, die bei 220°/0,015 Torr sublimiert wurden.

20,5 mg sublimiertes **19-Hydrochlorid** wurden mit 1 ml 20-proz. KOH versetzt und viermal mit je 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Sublimation (140°/13 Torr) des Rückstandes lieferte 15 mg (90% bez. auf **18**) **Amin 19**.

**Amin 19.** Smp. 320–330°. IR.: 3300<sup>w</sup>, 1435<sup>m</sup>, 1426<sup>s</sup>, 1092<sup>m</sup>, 1078<sup>s</sup>, 1064<sup>s</sup>, 1034<sup>s</sup>, 1020<sup>m</sup>, 975<sup>w</sup>, 957<sup>w</sup>. NMR.: 1,90/s NH-6; 2,15–2,55/m (AB-Spektrum) CH<sub>2</sub>-4, -8, -9 und -10; 3,04/m (W<sup>1/2</sup> ca. 9) CH-1 und -3; 3,35/m (W<sup>1/2</sup> ca. 9) CH-5 und -7. MS.: m/e 155 (M<sup>+</sup>), 122 (M<sup>+</sup>–33), 80.

**19-Hydrochlorid.**

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NS·HCl Ber. C 50,12 H 7,36 N 7,31% Gef. C 50,05 H 7,38 N 7,30%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. *J. F. Oth*) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. *J. Seibl*.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *C. Ganter & R. E. Portmann*, *Chimia* 25, 246 (1971).
- [2] *H. Stetter & H.-J. Meissner*, *Tetrahedron Letters* 1966, 4599.
- [3] *H. Stetter & R. Mehren*, *Liebigs Ann. Chem.* 709, 170 (1967).
- [4] *C. Ganter & K. Wicker*, *Helv.* 51, 1599 (1968).
- [5] *H. Stetter, H.-J. Meissner & W.-D. Last*, *Chem. Ber.* 101, 2889 (1968).
- [6] *C. Ganter & N. Wigger*, unveröffentlichte Versuche.
- [7] *P. Y. Blanc, P. Diehl, H. Fritz & P. Schlöpfer*, *Experientia* 23, 896 (1967).
- [8] *F. Lautenschlaeger*, *J. org. Chemistry* 34, 4002 (1969).
- [9] *G. Eglinton, W. McCrae, R. A. Raphael & J. A. Zabkiewicz*, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 474.
- [10] *G. Ferguson, D. D. MacNicol, W. Oberhansli, R. A. Raphael & J. A. Zabkiewicz*, *Chem. Commun.* 1968, 103.
- [11] *W. O. Jones*, *J. chem. Soc.* 1954, 312.
- [12] *G. Ottmann*, U.S. Pat. 2900389 (1959) [Chem. Abstr. 54, 596i (1960)].
- [13] *R. P. Mull*, U.S. Pat. 3252972 (1966) [Chem. Abstr. 65, 15354g (1966)].
- [14] *H. Kessler*, *Angew. Chem.* 82, 237 (1970).
- [15] *B. U. Schlottmann*, *Tetrahedron Letters* 1971, 1221.