

223. Synthese von 2-Thia-6-aza-adamantan und Derivaten¹⁾

von C. Ganter und R. E. Portmann

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

(13. VII. 71)

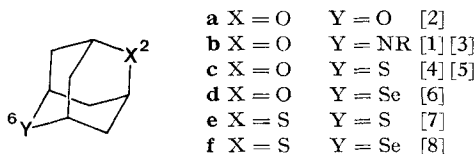
Summary. The synthesis of 2-thia-6-aza-adamantane (**19**) and several of its derivatives was achieved starting from 9-azabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene (**9**) which was prepared from *cis,cis*-cycloocta-1,5-diene (**1**). Transannular addition of sulfur dichloride to its *N*-benzenesulfonyl and *N*-formyl 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 unbekannten 2-Thia-6-aza-adamantans (vgl. **12–19**)²⁾, ausgehend von *cis,cis*-Cyclooctadien-(1,5) (**1**). Dessen Bromierung in Hexan oder Methylenchlorid lieferte in bekannter Weise [9] [10] ein Gemisch³⁾ der beiden Tetrabromide **2** (*trans,syn,trans*) und **3** (*trans,anti,trans*), welches sich chromatographisch⁴⁾ 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. 1:1⁵⁾. 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

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

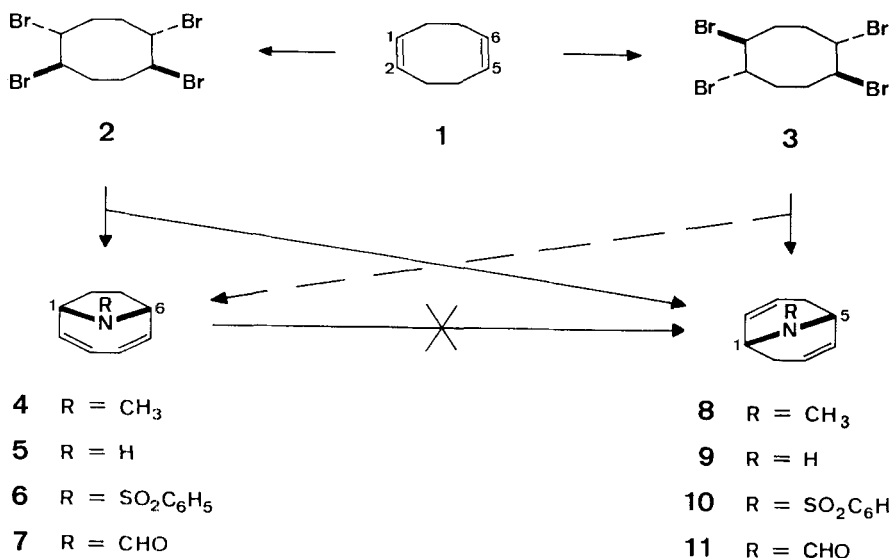
²⁾ Bisher sind die folgenden 2,6-Dihetero-adamantane (oder Derivate davon) bekannt geworden:



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

⁴⁾ Vgl. auch [11].

⁵⁾ 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.

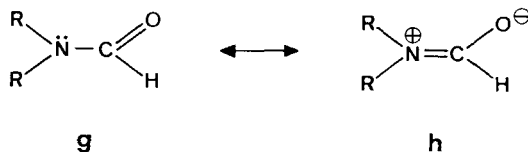


N-Formyllderivate **10** bzw. **11**⁶⁾. Transannulare Addition von Schwefeldichlorid an das Sulfonamid **10** lieferte in ca. 50-proz. Ausbeute N-Benzolsulfonyl-4^N,8^N-dichloro-2-thia-6-aza-adamantan (**12**)⁷⁾. Analoge Behandlung des Formamids **11** führte zum entsprechenden tricyclischen Dichloro-N-formyl-derivat **13**⁶⁾ (70%).

Die Chloratome in **13** lassen sich sehr leicht nukleophil austauschen, wie die Umsetzung von **13** mit Natriumjodid in Diäthylketon ($\rightarrow$ **14**⁶⁾, 82%), bzw. mit Silberacetat in Eisessig ($\rightarrow$ **15**⁶⁾, 69%) gezeigt hat. Behandlung des Diacetates **15** mit LiAlH₄ führte in 74-proz. Ausbeute unter Reduktion des Formamids und Hydrolyse der Acetatgruppen zum N-Methyl-4^N,8^N-dihydroxy-2-thia-6-aza-adamantan (**16**).

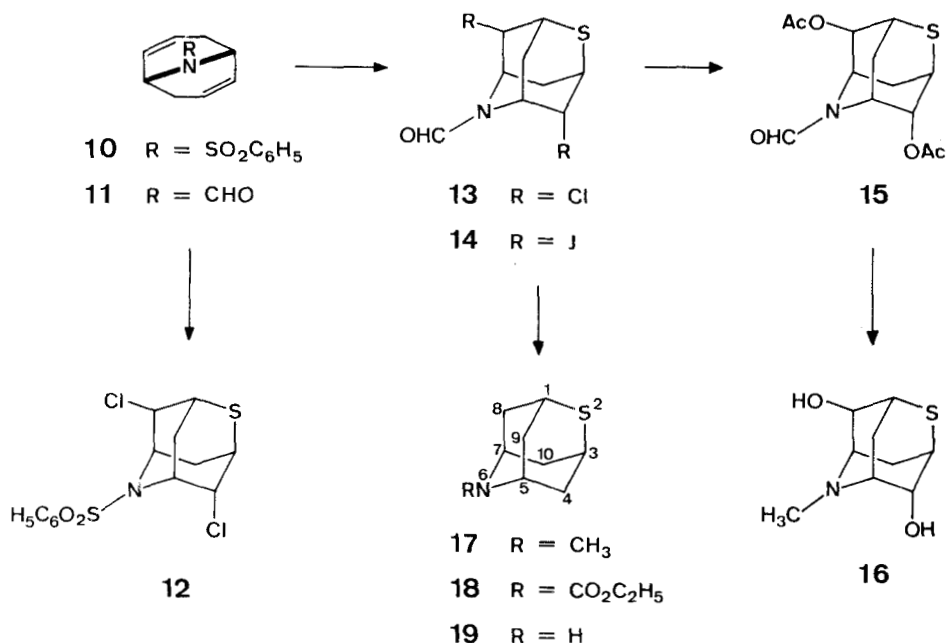
Zu an C-4 und C-8 unsubstituierten Verbindungen gelangte man durch Überführung der beiden Dihalogenide **13** und **14** in N-Methyl-2-thia-6-aza-adamantan (**17**) mit LiAlH₄ (ca. 70%). Das tertiäre Amin **17** konnte leicht durch Behandlung mit Chlorameisensäure-äthylester in das entsprechende Urethan **18** übergeführt werden (85%), welches bei anschliessendem Kochen in 20-proz. Salzsäure das Hydrochlorid

⁶⁾ In den NMR.-Spektren der Formamide **7**, **11**, **13**, **14** und **15** beobachtet man infolge der Beteiligung der Grenzstruktur **h** am Grundzustand die bekannte Hinderung der Rotation um die partiellen Doppelbindungscharakter aufweisende Amidbindung (C–N) (vgl. den Übersichts-



artikel von Kessler [14] sowie [15]). Im exp. Teil sind die genauen NMR.-Daten aufgeführt. Die Zuordnungen wurden teilweise nicht nur durch Spin-Spin-Entkopplungsversuche, sondern auch durch Aufnahmen bei mehreren Feldstärken (60, 100 und 220 MHz) überprüft.

⁷⁾ Mit den hochgestellten Indices *N* werden diejenigen Substituenten bezeichnet, welche *cis* zur Stickstoffbrücke (N–6), mit *S* diejenigen, welche *cis* zur Schwefelbrücke (S–2) stehen.



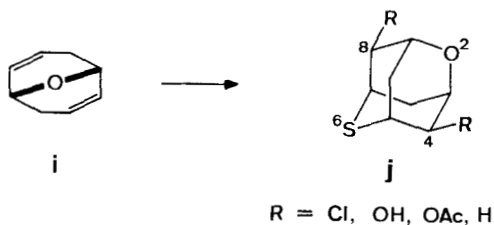
von 2-Thia-6-aza-adamantan (**19**) lieferte (92%). Das freie Amin **19** erhielt man durch Behandlung des Hydrochlorids mit Base.

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 Überlegungen⁸⁾.

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 werden⁹⁾. 1,2-*epi*-Sulfonium-Ionen werden im allgemeinen *trans*-antiplanar geöffnet.

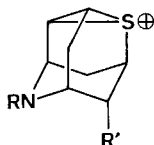
Die Resultate der vorliegenden Arbeit zeigen, dass Einführung einer Schwefelbrücke zwischen C-3 und C-7 der bicyclischen Diene **10** und **11** es ermöglicht, in ein-

⁸⁾ 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**).



⁹⁾ 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 MgSO_4 getrocknet, dann wurde entweder im Vakuum eingedampft oder das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonne 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_{254} verwendet. Der Nachweis der Flecke erfolgte entweder unter UV.-Licht oder durch Einwirkung von Joddämpfen oder durch Besprühen mit konz. H_2SO_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): λ_{max} sind in nm angegeben, die ϵ -Werte in Klammern beigefügt. – *IR.-Spektren:* CHCl_3 -Lösungen (falls nicht anders erwähnt); ν_{max} sind in cm^{-1} angegeben; s = stark, m = mittel, w = schwach. – *NMR.-Spektren:* CDCl_3 -Lösungen bei 100 MHz (falls nicht anders erwähnt). Die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$); s = Singlett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quadruplett, m = Multiplett, 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 Hexan¹⁰ 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 zugegetropft. Nach Zugabe von 100 ml H_2O wurde zweimal mit je 500 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Eindampfen erhielt man durch Kristallisation des Rückstandes aus CH_2Cl_2 -Hexan 122 g (62%) eines farblosen kristallinen Gemisches von **2** und **3**. 1 g dieses Gemisches wurde an 120 g Silicagel in Hexan- CH_2Cl_2 -(20:1) chromatographiert (das Gemisch wurde in CH_2Cl_2 aufgezogen). Dabei eluierte man 448 mg (45%) **3** und 505 mg **2**.

trans, syn, trans-1, 2, 5, 6-Tetrabromocyclooctan (**2**). *Smp.* $137\text{--}138^\circ$ (nach Sublimation bei $130^\circ/0,02$ Torr). IR. (CCl_4): 1460^s , 1432^m , 1248^m , 1150^s , 1076^m , 997^w , 928^m , 913^m , 891^w , 708^w , 652^s . NMR.: 2,1–2,9/ m ($W^{1/2}$ ca. 8) 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.* $139\text{--}140^\circ$ (nach Sublimation bei $120^\circ/0,01$ Torr). IR. (CCl_4): 1467^w , 1443^m , 1429^s , 1217^s , 1205^m , 992^s , 886^m , 700^m , 675^s . 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)

¹⁰) Gleiche Resultate wurden auch in Methylenchlorid erzielt.

CH₂-3, -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.

C₈H₁₂Br₄ 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 H₂O und extrahierte dreimal mit je 1 l CH₂Cl₂. Das Lösungsmittel wurde über eine Vigreux-Kolonne 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 NH₃–CH₃OH (mit NH₃ 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 CH₂Cl₂ 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 CH₂Cl₂.

N-Methyl-9-azabicyclo[4.2.1]nonadien-(2,4) (4). IR. (fl.): 3000^s, 2785^m, 1458^s, 1441^m, 1169^m, 1028^m, 918^m, 867^m, 712^s, 688^s. UV.: 256 (4580). MS.: m/e 135 (M^+), 120 ($M^+ - 15$), 107 ($M^+ - 28$); C₉H₁₃N = 135.

4-Hydrochlorid. Smp. 261–262°. IR.: 2280^s (breit), 1137^m, 1087^m, 1007^s, 910^m, 888^m. NMR. (60 MHz): 2,1–3,1/*m* CH₂-7 und -8; 2,82/*s* 9-CH₃; 4,1–4,6/*m* CH-1 und -6; 5,7–6,5/*m* CH-2, -3, -4 und -5.

C₉H₁₃N·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^m, 2795^w, 2760^w, 1650^w, 1470^w, 1444^m, 1139^s, 1049^m, 967^m, 917^m, 880^m, 871^w, 854^m, 800^m, 737^w, 702^s. MS.: m/e 135 (M^+), 120 ($M^+ - 15$), 108 ($M^+ - 27$), 94 ($M^+ - 41$); C₉H₁₃N = 135.

8-Hydrochlorid. IR.: 2360^s (breit), 1468^m, 1136^m, 1073^m, 1054^m, 953^m, 874^m; (Nujol): 3023^w, 2440^s (breit), 1153^m, 1132^w, 1074^m, 1054^m, 1021^w, 975^w, 956^m, 928^w, 877^m, 742^m, 719^s, 710^m. NMR. (60 MHz): 2,19/*d* J_{4endo,4exo} (bzw. J_{8endo,8exo}) = 18,5 (zusätzl. Aufsp. durch $J = 4$ und $J \leq 1$) CH-4_{endo} (bzw. CH-8_{endo}); 2,6–3,4/*b* CH-4_{exo} (bzw. CH-8_{exo}); 2,90/*s* 9-CH₃; 3,85–4,20/*m* CH-1 und -5; 5,55–6,2/*m* CH-2, -3, -6 und -7.

C₉H₁₃N·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 CH₂Cl₂ zugegeben und das Gemisch durch Abdestillieren über eine Vigreux-Kolonne auf ca. 3 ml eingeeengt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen CH₃NH₂·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. NaHCO₃-Lösung und extrahierte dreimal mit je 50 ml CH₂Cl₂. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonne erhielt man durch Destillation (85°/13 Torr) des Rückstands 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) CH₃NH₂·HBr und 2 ml Methylamin wurden 3 Std. bei 140° im Autoklaven gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit 10 ml CH₂Cl₂ versetzt, durch Abdestillieren über eine Vigreux-Kolonne auf ca. 2 ml eingeeengt und über Watte filtriert. Im Filtrat konnte mittels DS. (mit NH₃ 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 CH_2Cl_2 , filtrierte vom ausgefallenen Ammoniumbromid ab, engte das Filtrat durch Abdestillieren über eine *Vigreux*-Kolonne 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. Na_2CO_3 -Lösung und extrahierte mit CH_2Cl_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^w, 3240^w, 3002^s, 1460^w, 1399^m, 1379^m, 1106^w, 1042^m, 948^m, 873^s, 848^m, 757^s, 710^s. UV.: 249 (4840, Schulter), 254 (5030, Schulter), 257 (5070), 267 (4180, Schulter), 279 (2030, Schulter). NMR.: 1,7–2,4/*m* 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^s, 2680^s, 2640^m, 2555^s, 1578^s, 1459^m, 1423^m, 907^s.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$ 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. (CCl_4): 3018^m, 2820^m, 1646^w, 1443^w, 1427^m, 1088^m, 1060^w, 974^m, 932^m, 911^w, 878^s, 705^s. NMR.: 1,73/*s* NH-9; 1,83/*d* J_{endo} , J_{exo} (bzw. J_{endo} , J_{exo}) = 18 (zusätzl. Aufsp. durch $J = 4$) CH-4^{endo} (bzw. CH-8^{endo}); 2,41/*d* J_{endo} , J_{exo} (bzw. J_{endo} , J_{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^s, 2750^s, 2700^s, 2670^s, 2575^m, 2520^m, 1587^s.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$ 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 CH_2Cl_2 und dampfte den Extrakt ein. Filtration der Lösung des Rückstands in Hexan-Aceton-(3:2) über 5 g Silicagel und Kristallisation aus CH_2Cl_2 -Hexan lieferte 119 mg (78%) **6**, Smp. 127–128°. IR.: 1481^w, 1462^w, 1449^s, 1344^s, 1331^s, 1312^m, 1161^s, 1103^s, 1074^m, 1028^w, 1002^w, 912^m, 967^w, 643^m. NMR.: 1,85–2,2/*m* 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* (3H) und 7,65–7,9/*m* (2H) $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$. 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^w, 2745^w, 1663^s, 1592^w, 1428^m, 1416^m, 1392^m, 915^m, 869^w, 757^w, 707^s; (CHCl_3): 2750^w, 1662^s, 1592^w, 1428^m, 1390^m, 913^w, 868^w. UV.: 247 (4970, Schulter), 254 (5370), 262 (4920, Schulter), 273 (2480, Schulter). NMR.: 2,0–2,4/*m* ($W^{1/2}$ ca. 6) 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 ($M^+ - 28 - 17$); $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO} = 149$.

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 CH_2Cl_2 extrahiert. Filtration der Lösung des Rohproduktes in Hexan-Aceton-(3:2) über 5 g Silicagel und Kristallisation aus CH_2Cl_2 -Hexan lieferte 145,5 mg (84,5%) **10**, Smp. 162–164°. IR. (CCl_4): 3050^w, 3025^m, 1480^w, 1448^m, 1429^w, 1379^m, 1352^s, 1331^s, 1311^m, 1263^w, 1219^w, 1170^s, 1108^s, 1072^w, 1057^s, 1048^m, 1025^w, 980^w, 964^m, 949^s, 915^w, 893^m, 703^s, 691^s, 668^s. NMR.: 1,82/*d* J_{endo} , J_{exo} (bzw. J_{endo} , J_{exo}) = 18 (zusätzl. Aufsp. durch $J = 3,5$) CH-4^{endo} (bzw. CH-8^{endo}); 2,36/*d* J_{endo} , J_{exo} (bzw. J_{endo} , J_{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) —SO₂—C₆H₅. MS.: *m/e* 261 (*M*⁺), 220 (*M*⁺ – 41), 141 (*M*⁺ – 120), 120 (*M*⁺ – 141).

C₁₄H₁₅NO₂S 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^w, 2760^w, 1669^s, 1646^s, 1447^m, 1398^m, 1063^m, 989^w, 983^w, 908^m. NMR.: 1,96/*d* J_{8endo}, _{8exo} (bzw. J_{4endo}, _{4exo}) = 18 [zusätzl. Aufsp. durch J_{7,8endo} (bzw. J_{3,4endo}) ca. 3 und J_{1,8endo} (bzw. J_{4endo}, ₅) ca. ≤ 1] CH-8^{endo} (bzw. CH-4^{endo}); 2,06/*d* J_{4endo}, _{4exo} (bzw. J_{8endo}, _{8exo}) = 18 [zusätzl. Aufsp. durch J_{3,4endo} (bzw. J_{7,8endo}) ca. 3 und J_{4endo}, ₅ (bzw. J_{1,8endo}) ca. ≤ 1] CH-4^{endo} (bzw. CH-8^{endo}); 2,52/*d* J_{8endo}, _{8exo} (bzw. J_{4endo}, _{4exo}) = 18 [zusätzl. Aufsp. durch J_{1,8exo} (bzw. J_{4exo}, ₅) ca. 5] CH-8^{exo} (bzw. CH-4^{exo}); 2,55/*d* J_{4endo}, _{4exo} (bzw. J_{8endo}, _{8exo}) = 18 [zusätzl. Aufsp. durch J_{4exo}, ₅ (bzw. J_{1,8exo}) ca. 5] CH-4^{exo} (bzw. CH-8^{exo}); 4,24/*m* (W^{1/2} ca. 11) CH-1 (bzw. CH-5); 5,01/*m* (W^{1/2} ca. 12) CH-5 (bzw. CH-1); 5,55–5,95/*m* (W^{1/2} ca. 8) CH-2, -3, -6 und -7; 8,07/*s* —CHO. MS.: *m/e* 149 (*M*⁺), 132 (*M*⁺ – 17), 120 (*M*⁺ – 29), 104 (*M*⁺ – 28 – 17).

C₉H₁₁NO Ber. C 72,45 H 7,43 N 9,39% Gef. C 72,26 H 7,43 N 9,25%

N-Benzolsulfonyl-4^N, 8^N-dichloro-2-thia-6-aza-adamantan (**12**). Zu einer Lösung von 400 mg (1,53 mMol) Dien **10** in 60 ml CH₂Cl₂ wurde bei –70° unter Stickstoff während 20 Min. eine Lösung von 700 mg (6,79 mMol) Schwefeldichlorid in 15 ml CH₂Cl₂ getropft. Anschliessend liess man langsam auf Zimmertemperatur erwärmen, fügte 15 ml ges. NaHCO₃-Lösung zu und extrahierte dreimal mit je 70 ml CH₂Cl₂. Das Rohprodukt wurde an 59 g Silicagel in Benzol-CH₂Cl₂-EtOAc-(8:2:1) chromatographiert. Man eluierte 285 mg (51%) **12**, Smp. 264–265° (nach Sublimation bei 180°/0,01 Torr). IR.: 1480^w, 1449^m, 1434^w, 1390^m, 1351^s, 1322^s, 1301^w, 1262^w, 1171^s, 1665^s, 1158^s, 1111^m, 1103^s, 1073^w, 1044^s, 977^w, 966^m, 945^s, 911^w, 905^w, 845^w, 658^m. NMR.: 2,30/*d* J_{9S}, _{9N} (bzw. J_{10S}, _{10N}) = 13,5 (zusätzl. Aufspaltungen) CH-9^S (bzw. CH-10^S); 2,95/*d* J_{9S}, _{9N} (bzw. J_{10S}, _{10N}) = 13,5 (zusätzl. Aufsp. durch zweimal *J* = 4) CH-9^N (bzw. CH-10^N); ca. 2,98/*m* CH-1 und -3; 4,36/*m* (W^{1/2} ca. 9) CH-5 und -7; 4,63/*m* (W^{1/2} ca. 6) CH-4^S und -8^S; 7,3–7,7/*m* (3H) und 7,7–8,0/*m* (2H) —SO₂—C₆H₅. (DMSO, 100 MHz): 2,31/*d* J_{9S}, _{9N} (bzw. J_{10S}, _{10N}) = 13,5 (zusätzl. Aufsp. durch *J* < 2) CH-9^S (bzw. CH-10^S); 2,68/*d* J_{9S}, _{9N} (bzw. J_{10S}, _{10N}) = 13,5 (zusätzl. Aufsp. durch zweimal *J* = 4) CH-9^N (bzw. CH-10^N); 3,08/*m* (W^{1/2} ca. 6) CH-1 und -3; 4,26/*m* (W^{1/2} ca. 9) CH-5 und -7; 4,82/*m* (W^{1/2} ca. 6) CH-4^S und -8^S; 7,4–7,65/*m* (3H) und 7,65–7,9/*m* (2H) —SO₂—C₆H₅. MS.: *m/e* 363 (*M*⁺), 328 (*M*⁺ – 35), 254 (*M*⁺ – 109).

C₁₄H₁₅Cl₂NO₂S₂ Ber. C 46,15 H 4,15 N 3,89% Gef. C 46,30 H 4,24 N 3,99%

N-Formyl-4^N, 8^N-dichloro-2-thia-6-aza-adamantan (**13**). Zu einer Lösung von 300 mg (2,01 mMol) Dien **11** in 20 ml CH₂Cl₂ wurde bei –70° unter Stickstoff während 20 Min. eine Lösung von 1,40 g (13,6 mMol) Schwefeldichlorid in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Anschliessend liess man langsam auf Zimmertemperatur erwärmen, dampfte ab, versetzte den Rückstand mit wenig CCl₄ und dampfte ein. Den Rückstand (723 mg) chromatographierte man an 10 g Silicagel in Hexan-CH₂Cl₂-Aceton-(3:3:2) (aufgezogen in CH₂Cl₂). Umkristallisation des eluierten Produktes aus CH₂Cl₂–CCl₄ lieferte 360 mg (71%) **13**, Smp. 255–256° (Zersetzung). IR.: 2775^w, 1675^s, 1433^s, 1401^m, 1351^m, 1321^m, 1284^m, 1264^w, 1267^w, 1111^w, 1052^w, 1043^m, 998^m, 982^w, 953^m, 921^w, 862^w, 848^w, 648^w. NMR. (200 MHz): 2,31/*d* J_{9N}, _{9S} (bzw. J_{10N}, _{10S}) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch J_{1,9S} (bzw. J_{3,10S}) ca. 2,5 und J_{5,9S} (bzw. J_{7,10S}) < 2] CH-9^S (bzw. CH-10^S); 2,43/*d* J_{10N}, _{10S} (bzw. J_{9N}, _{9S}) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch J_{3,10S} (bzw. J_{1,9S}) ca. 2,5 und J_{7,10S} (bzw. J_{5,9S}) < 2] CH-10^S (bzw. CH-9^S); 2,83/*d* J_{9N}, _{9S} (bzw. J_{10N}, _{10S}) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch J_{1,9N} = J_{5,9N} (bzw. J_{3,10N} = J_{7,10N}) = 4] CH-9^N (bzw. CH-10^N); 2,97/*d* J_{10N}, _{10S} (bzw. J_{9N}, _{9S}) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch J_{3,10N} = J_{7,10N} (bzw. J_{1,9N} = J_{5,9N}) = 4] CH-10^N (bzw. CH-9^N); 3,07/*m* (W^{1/2} ca. 13) CH-1 und -3; 3,89/*m* (W^{1/2} ca. 9) CH-7 (bzw. CH-5); 4,76/*m* (W^{1/2} ca. 7) CH-4^S und -8^S; 4,83/*m* (W^{1/2} ca. 10) CH-5 (bzw. CH-7); 8,12/*s* —CHO. MS.: *m/e* 251 (*M*⁺), 216 (*M*⁺ – 35), 142 (*M*⁺ – 109).

C₉H₁₁Cl₂NOS Ber. C 42,87 H 4,40 N 5,56% Gef. C 42,78 H 4,40 N 5,62%

N-Formyl-4^N, 8^N-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 (N₂). Das Gemisch wurde abgedampft, der Rückstand mit 5 ml H₂O versetzt und dreimal mit je 15 ml CH₂Cl₂ extra-

hiert. Filtration des Rohproduktes über 5 g Silicagel in Hexan-Aceton- CH_2Cl_2 -(3:3:2) und anschliessende Kristallisation des eingedampften Filtrates aus CH_2Cl_2 - 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 $J_{9N,9S}$ (bzw. $J_{10N,10S}$) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch $J_{1,9S}$ (bzw. $J_{3,10S}$) und $J_{5,9S}$ (bzw. $J_{7,10S}$) von je ca. $\leq 2,5$] CH-9 S (bzw. CH-10 S); 2,72/d $J_{10N,10S}$ (bzw. $J_{9N,9S}$) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch $J_{3,10S}$ (bzw. $J_{1,9S}$) und $J_{7,10S}$ (bzw. $J_{5,9S}$) von je $\leq 2,5$] CH-10 S (bzw. CH-9 S); 2,95/d $J_{9N,9S}$ (bzw. $J_{10N,10S}$) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch $J_{1,9N}$ = $J_{5,9N}$ (bzw. $J_{3,10N}$ = $J_{7,10N}$ = 4] CH-9 N (bzw. CH-10 N); 3,09/d $J_{10N,10S}$ (bzw. $J_{9,9S}$ = 14 [zusätzl. Aufsp. durch $J_{3,10N}$ = $J_{7,10N}$ (bzw. $J_{1,9N}$ = $J_{5,9N}$ = 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. NaHCO_3 -Lösung gegossen und viermal mit je 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der Eindampfrückstand (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 CH_2Cl_2 - 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 $J_{9N,9S}$ (bzw. $J_{10N,10S}$) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch $J_{1,9S}$ (bzw. $J_{3,10S}$) ca. 2,5 und $J_{5,9S}$ (bzw. $J_{7,10S}$) ≤ 2] CH-9 S (bzw. CH-10 S); 2,39/d $J_{10N,10S}$ (bzw. $J_{9N,9S}$) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch $J_{3,10S}$ (bzw. $J_{1,9S}$) ca. 2,5 und $J_{7,10S}$ (bzw. $J_{5,9S}$) ≤ 2] CH-10 S (bzw. CH-9 S); 2,55/d $J_{9N,9S}$ (bzw. $J_{10N,10S}$) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch $J_{1,9N}$ = $J_{5,9N}$ (bzw. $J_{3,10N}$ = $J_{7,10N}$) = 4] CH-9 N (bzw. CH-10 N); 2,66/d $J_{10N,10S}$ (bzw. $J_{9N,9S}$) = 14 [zusätzl. Aufsp. durch $J_{3,10N}$ = $J_{7,10N}$ (bzw. $J_{1,9N}$ = $J_{5,9N}$) = 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 LiAlH_4 in 5 ml Äther 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Zugabe von 10 ml CHCl_3 zerstörte man überschüssiges LiAlH_4 mit ges. Ammoniumsulfat-Lösung und filtrierte das Ganze über Celite. Nach dem Waschen mit 100 ml 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° wachsartig) 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 LiAlH_4 20 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Das Gemisch wurde bei 0° mit Celite und ges. Ammoniumsulfat-Lösung versetzt (Zerstörung des überschüssigen LiAlH_4) bis sich alles zusammenballte. Nach Zugabe von 10 ml CH_2Cl_2 wurde über Celite filtriert und mit 50 ml CH_2Cl_2 nachgewaschen. Nach Einleiten von HCl-Gas in das Filtrat dampfte man ein. Zur Abtrennung von gebildetem NH_4Cl wurde der Rückstand in 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 CH_2Cl_2 . Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel sorgfältig über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Chromatographie des Rückstandes an 15 g Silicagel in NH_3 - CH_3OH (mit 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 CH_2Cl_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^w, 2785^w, 1463^w, 1435^m, 1089^s, 1051^m, 1017^w, 970^w. NMR.: 2,16/d $J_{4,4^N}$ (bzw. $J_{8^S,8^N}$, $J_{9^S,9^N}$, $J_{10^S,10^N}$) = 12 (zusätzl. Aufsp. durch $J < 2$) CH-4^s (bzw. CH-8^s, -9^s und -10^s); 2,45/d $J_{4,4^N}$ (bzw. $J_{8^S,8^N}$, $J_{9^S,9^N}$, $J_{10^S,10^N}$) = 12 (zusätzl. Aufsp. durch zweimal $J = 3,5$) CH-4^N (bzw. CH-8^N, -9^N und -10^N); 2,56/s 6-CH₃; 2,8–3,1/m ($W^{1/2}$ ca. 10) CH-1, -3, -5 und -7. MS.: m/e 169 (M^+), 136 ($M^+ - 33$), 122 ($M^+ - 33 - 14$), 108, 94; C₉H₁₅NS = 169.

17-Hydrochlorid. IR.: 2370^s (breit), 1475^w, 1436^m, 1092^m, 1044^m, 994^m.

C₉H₁₅NS·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 LiAlH₄ 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 CH₂Cl₂ 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 H₂O versetzt und dreimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde destilliert (100°/0,02 Torr): 108,5 mg (85%) **18**. IR.: 1678^s, 1483^w, 1467^w, 1428^m, 1372^m, 1339^m, 1327^s, 1108^m, 1082^s, 1059^w. NMR.: 1,30/t $J = 7$ —CH₃; 2,0–2,5/m (AB-Spektrum) CH₂-4, -8, -9 und -10; 3,02/m ($W^{1/2}$ ca. 9) CH-1 und -3; 4,18/q $J = 7$ —CO₂CH₂—; 4,52/m ($W^{1/2}$ ca. 17) CH-5 und -7. MS.: m/e 227 (M^+), 194 ($M^+ - 33$); C₁₁H₁₇NO₂S = 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 CH₃OH–CCl₄ 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 CH₂Cl₂ extrahiert. Sublimation (140°/13 Torr) des Rückstandes lieferte 15 mg (90% bez. auf **18**) **Amin 19**.

Amin 19. Smp. 320–330°. IR.: 3300^w, 1435^m, 1426^s, 1092^m, 1078^s, 1064^s, 1034^s, 1020^m, 975^w, 957^w. NMR.: 1,90/s NH-6; 2,15–2,55/m (AB-Spektrum) CH₂-4, -8, -9 und -10; 3,04/m ($W^{1/2}$ ca. 9) CH-1 und -3; 3,35/m ($W^{1/2}$ ca. 9) CH-5 und -7. MS.: m/e 155 (M^+), 122 ($M^+ - 33$), 80.

19-Hydrochlorid.

C₈H₁₃NS·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. F. 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. Schläpfer, *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. Oltmann, 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.