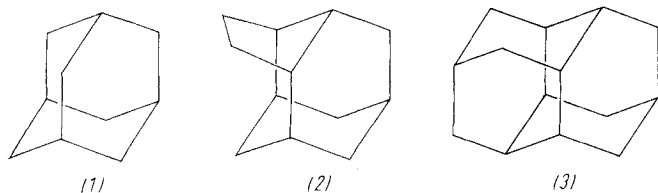


Aus diesen Daten haben wir für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ die adamantanoide Struktur des Tetracyclo[6.3.1.0^{2,6}.0^{5,10}]dodecans (2) abgeleitet. Mit dieser Struktur stimmt überein, daß die hydrierende Spaltung dieses Kohlenwasserstoffs am Nickelkatalysator praktisch ausschließlich Methan, 2-Methyladamantan und Adamantan ergibt.



Der pentacyclische Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{20}$, der bei langsamer Sublimation in optisch isotropen Oktaedern (Fp = 237 °C) kristallisiert, ist Pentacyclo[7.3.1.1^{4,12}.0^{2,7}.0^{6,11}]tetradecan (3), das unlängst synthetisiert^[3] und Diamantan^[4] (ursprünglich Kongressan^[3]) genannt wurde. Der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{20}$ und authentisches Diamantan haben den gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt und gleiche Elutionszeiten bei der Gaschromatographie. Auch die Massenspektren unterscheiden sich nicht und entsprechen^[**] dem in der Literatur angegebenen Massenspektrum des Diamantans^[3].

Eingegangen am 6. Oktober 1966 [Z 345]

[1] S. Landa u. V. Macháček, Collect. czechoslov. chem. Commun. 5, 1 (1933).

[2] S. Hála u. S. Landa, Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochem., im Druck.

[*] Gaschromatographisch (Kapillarkolonne) bestimmt; massenspektrometrisch erwiesen sich die Verunreinigungen überwiegend als Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{20}$, $C_{13}H_{22}$ (Alkyladamantane) und $C_{13}H_{20}$.

[3] C. Cupas, P. v. R. Schleyer u. D. J. Trecker, J. Amer. chem. Soc. 87, 917 (1965); vgl. Angew. Chem. 77, 180 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 169 (1965).

[4] O. Vogl, B. D. Anderson u. D. M. Simons, Tetrahedron Letters 1966, 415.

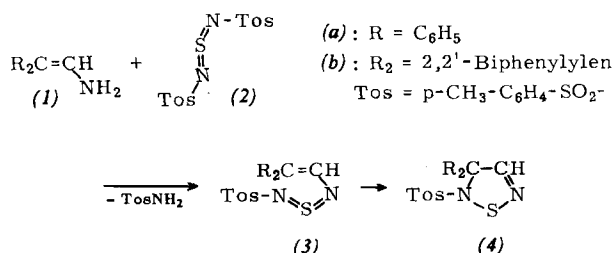
[**] Das Verhältnis der Häufigkeit des Molekülions zum häufigsten Fragmentation ($m/e = 91$) ist jedoch mehr als doppelt so groß wie im publizierten Spektrum des Diamantans [3].

Zur 1,5-Cyclisierung vinyl-substituierter Schwefeldiimide

Von Prof. Dr. G. Kresze und Dipl.-Chem. Chr. Seyfried

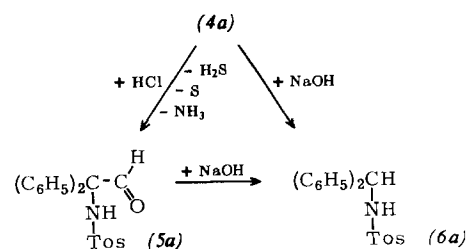
Organisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

N-Arylamidine $ArN=CR(NH_2)$ [$R = H$, Alkyl, Aryl], *N*-Arylisoharnstoffe, -isothioharnstoffe und -guanidine reagieren mit *N*-Sulfinyl-sulfonamiden $OS=N-SO_2R$, Arylsulfonyl-aminoschwefeldichloriden $ArSO_2-N=SCl_2$ oder Bis(arylsulfonyl)-schwefeldiimiden^[1] wie (2) unter 1,6-Cyclisierung zu *S*-Arylsulfonylimiden der 2*H*-1,2,4-Benzothiadiazine^[2]. Dagegen reagieren Enamine^[3] (1) mit primärer Aminogruppe unter 1,5-Cyclisierung; es entstehen Δ^2 -1,2,5-Thiadiazoline (4).



So bildet sich aus 2,2-Diphenylvinyl-amin (1a) mit der äquivalenten Menge Bis(*p*-toluolsulfonyl)schwefeldiimid (2) in absolutem Benzol bei eintägigem Stehen bei ca. 20 °C Δ^2 -5-Tosyl-4,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazolin (4a) [Fp = 169 bis 171 °C]. Setzt man 9-(Aminomethylen)fluoren (1b) ein, so läßt sich bei Aufarbeitung nach $\frac{1}{2}$ Std. und bei maximal 30 °C unter Feuchtigkeitsausschluß das Zwischenprodukt (3b) isolieren [violettschwarze Nadeln, Fp = 121–122 °C, Ausb. = 51 %; IR-Banden: 1010 und 965 cm^{-1} ($\nu(N=S=N)$?)]. (3b) geht erst beim Kochen in Benzol, schneller beim Erhitzen auf 140 °C, in (4b) [Fp = 165–167 °C] über.

Außer durch IR- und NMR-Spektren sind die Strukturen von (3b), (4a) und (4b) durch chemischen Abbau gesichert: (3b) liefert mit kalter 20-proz. NaOH *p*-Toluolsulfonamid, (1b) und SO_2 . Beim 3-stündigen Kochen von (4a) mit 20-proz. alkoholisch-wäßriger Salzsäure entsteht neben H_2S , S und NH_3 *N*-(Formyl-diphenylmethyl)-*p*-toluolsulfonamid (5a) [Fp = 164 °C, Ausb. = 93 %; IR-Banden: $\nu(CO) = 1725 cm^{-1}$, $\nu(NH) = 3295 cm^{-1}$; Aldehydprotonen-NMR-Signal bei 9,36 ppm (in $CDCl_3$; TMS als innerer Standard)]. Mit kalter 20-proz. NaOH decarboxyliert (5a) sehr leicht zum *N*-(Diphenylmethyl)-*p*-toluolsulfonamid (6a) [Fp = 155–156 °C].



(6a) und (6b) entstehen auch direkt bei der Behandlung von (4a) bzw. (4b) mit kalter 20-proz. NaOH in 80- bis 90-proz. Ausbeute und sind – laut IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt – mit bereits beschriebenen Verbindungen identisch^[4].

Für die 1,6-Cyclisierung der *N*-Arylamidine kann man eine quasialektrophile aromatische Substitution unter Beteiligung des positivierten Schwefelatoms, für die 1,5-Cyclisierung der Enamine (1) ein nucleophiles Verhalten des Tosylamid-Stickstoffatoms in (3) diskutieren. In beiden Fällen treten α,β -ungesättigte Schwefeldiimide als Zwischenprodukte auf. Bemerkenswert erscheint uns, daß die 1,5-Cyclisierung unter Reduktion am Schwefelatom erfolgt.

Eingegangen am 19. September 1966 [Z 337]

[1] W. Wucherpfennig u. G. Kresze, Tetrahedron Letters 1966, 1671.

[2] G. Kresze, Chr. Seyfried u. A. Trede, Tetrahedron Letters 1965, 3933.

[3] D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier u. B. R. O'Connor, J. Amer. chem. Soc. 87, 863 (1965).

[4] G. W. H. Cheeseman, J. chem. Soc. (London) 1957, 115; A. Nickon u. A. S. Hill, J. Amer. chem. Soc. 86, 1152 (1964).

Thermische und photochemische Bildung phosphorhaltiger Heterocyclen aus Cyclophosphinen und Dienen^[1]

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt und Dipl.-Chem. I. Boie

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Aus Einlagerungsreaktionen in die Disulfidbindung^[2], Bildung von 1,1'-Spirobis(phosphadioxol)^[2] und Ringgliedertausch bei Cyclophosphinen^[3] hatten wir auf die Bildung von Phosphinidenen ($R-P:$) beim Erhitzen und Bestrahlen der Cyclophosphine ($R-P_3$) geschlossen. Jetzt gelang uns auch die Addition thermisch und photochemisch aus Cyclophosphinen gebildeter Bruchstücke an Diene.