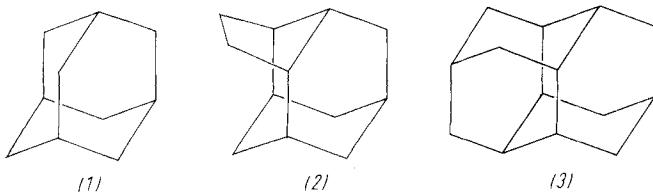


Aus diesen Daten haben wir für den Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{18}$  die adamantanoide Struktur des Tetracyclo-[6.3.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,10</sup>]dodecans (2) abgeleitet. Mit dieser Struktur stimmt überein, daß die hydrierende Spaltung dieses Kohlenwasserstoffs am Nickelkatalysator praktisch ausschließlich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



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

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.

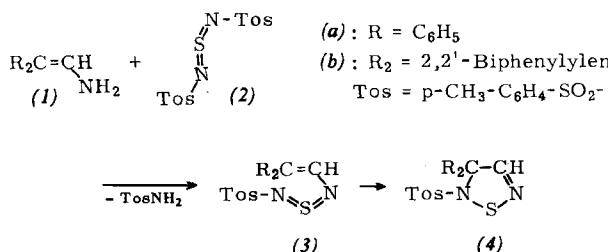
[\*\*] Das Verhältnis der Häufigkeit des Moleküls zum häufigsten Fragmention ( $m/e = 91$ ) ist jedoch mehr als doppelt so groß wie im publizierten Spektrum des Diamantans [3].

## Zur 1,5-Cyclisierung vinyl-substituierter Schwefeldiimide

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

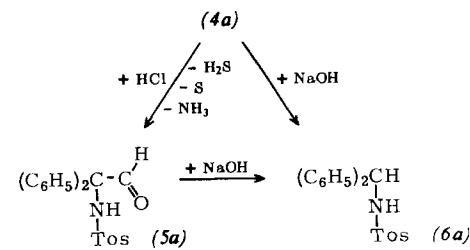
Organisch-Chemisches Institut  
der Technischen Hochschule München

*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-iminoschweifeldichloriden  $ArSO_2-N=SCl_2$  oder Bis(aryl-sulfonyl)-schweifeldiimiden<sup>[1]</sup> wie (2) unter 1,6-Cyclisierung zu *S*-Arylsulfonylimiden der 2*H*-1,2,4-Benzothiadiazine<sup>[2]</sup>. Dagegen reagieren Enamine<sup>[3]</sup> (1) mit primärer Aminogruppe unter 1,5-Cyclisierung; es entstehen  $\Delta^2$ -1,2,5-Thiadiazoline (4).



So bildet sich aus 2,2-Diphenylvinyl-amin (1a) mit der äquivalenten Menge Bis(*p*-toluolsulfonyl)schweifeldiimid (2) in absolutem Benzol bei eintägigem Stehen bei ca.  $20^\circ C$   $\Delta^2$ -5-Tosyl-4,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazolin (4a) [ $F_p = 169$  bis  $171^\circ C$ ]. Setzt man 9-(Aminomethylen)fluoren (1b) ein, so läßt sich bei Aufarbeitung nach  $1/2$  Std. und bei maximal  $30^\circ C$  unter Feuchtigkeitsausschluß das Zwischenprodukt (3b) isolieren [violett-schwarze Nadeln,  $F_p = 121$ – $122^\circ C$ , Ausb. = 51%; IR-Banden:  $1010$  und  $965\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(N=S=N)??$ )]. (3b) geht erst beim Kochen in Benzol, schneller beim Erhitzen auf  $140^\circ C$ , in (4b) [ $F_p = 165$ – $167^\circ C$ ] 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) [ $F_p = 164^\circ C$ , Ausb. = 93%; IR-Banden:  $\nu(CO) = 1725\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(NH) = 3295\text{ cm}^{-1}$ ; Aldehydprotonen-NMR-Signal bei  $9,36\text{ ppm}$  (in  $CDCl_3$ ; TMS als innerer Standard)]. Mit kalter 20-proz. NaOH decarbonyliert (5a) sehr leicht zum *N*-(Diphenylmethyl)-*p*-toluolsulfonamid (6a) [ $F_p = 155$ – $156^\circ C$ ].



(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<sup>[4]</sup>. Für die 1,6-Cyclisierung der *N*-Arylamidine kann man eine quasielektrophile 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  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Schwefelimide 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<sup>[1]</sup>

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

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Aus Einlagerungsreaktionen in die Disulfidbindung<sup>[2]</sup>, Bildung von 1,1'-Spirobis(phosphadioxol)<sup>[2]</sup> und Ringtausch bei Cyclopolypyrophosphinen<sup>[3]</sup> hatten wir auf die Bildung von Phosphinidenen ( $R-P$ ) beim Erhitzen und Bestrahen der Cyclophosphine ( $R-P$ )<sub>5</sub> geschlossen. Jetzt gelang uns auch die Addition thermisch und photochemisch aus Cyclophosphinen gebildeter Bruchstücke an Diene.