

## Reaktionen von Trichlormethansulfenylchlorid mit Stickstoffverbindungen. VIII. Sulfenylierung von Urotropin (Hexamethylentetramin)\*

ALEXANDER SENNING,<sup>a</sup> PATRICK KELLY<sup>b</sup> und  
LeROY F. JOHNSON<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Chemisches Institut der Universität Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Dänemark. <sup>b</sup>School of Chemistry, University of Newcastle, Newcastle/Tyne 1, England. <sup>c</sup>NMR Application Laboratories, Analytical Instrument Division, Varian, 611 Hansen Way, Palo Alto, California 94303, USA

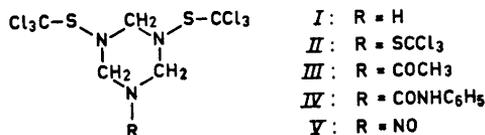
Die Sulfenylierung von Urotropin mit Trichlormethansulfenylchlorid führt je nach den Bedingungen zu Derivaten des Hexahydro-1,3,5-triazins oder des 1,3,5,7-Tetraazabicyclo[3.3.1]nonans. Eine Reihe von *N*-sulfenylierten Hexahydro-1,3,5-triazinen wurde chemisch und spektroskopisch charakterisiert. NMR-spektroskopisch werden Aufschlüsse über die Konformationsverhältnisse erhalten.

Die Einwirkung von elektrophilen Reagenzien, z.B. Salpetersäure, salpetriger Säure und Alkylhalogeniden, auf Urotropin, führt im allgemeinen über die Zwischenstufe von 1:1-Addukten zur Bildung von symmetrisch 1,3,5-trisubstituierten Hexahydro-1,3,5-triazinen, von symmetrisch 3,7-disubstituierten 1,3,5,7-Tetraazabicyclo[3.3.1]nonanen und/oder von symmetrisch 1,5-disubstituierten 1,3,5,7-Tetraazaacyclooctanen. 1,3-Disubstituierte und unsymmetrisch 1,3,5-trisubstituierte Hexahydro-1,3,5-triazine wurden verhältnismässig selten beobachtet.<sup>1</sup> Es war naheliegend, im Rahmen unserer Arbeiten über die Einwirkung von Trichlormethansulfenylchlorid auf Stickstoffverbindungen auch die Sulfenylierung des Urotropins zu untersuchen.

Bei der Umsetzung von Trichlormethansulfenylchlorid mit Urotropin in Äthanol erhielten wir das schwerlösliche Hydrochlorid des 1,3-Bis(trichlormethansulfenyl)-hexahydro-1,3,5-triazins *I*, aus dem die freie Base durch Behandlung mit wässrigem Natriumhydroxid, Ammoniak oder Hydrazin gewonnen werden konnte.

Da nach Abtrennen des *I* · HCl im Filtrat Trichlormethansulfensäureäthylester<sup>2</sup> gefunden wurde, war zu prüfen, ob es sich dabei um ein Nebenprodukt

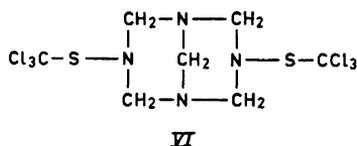
\* VII. Mitteilung; Senning, A. und Kelly, P. *Acta Chem. Scand. Im Druck.*



oder ein Zwischenprodukt handelte. Ein Kontrollversuch (Umsetzung von Trichlormethansulfensäureäthylester mit Urotropin) zeigte, dass das erstere der Fall ist.

Aus *I* lassen sich durch Behandlung mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Salpetersäure die jeweiligen, in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln schwerlöslichen, Salze darstellen.

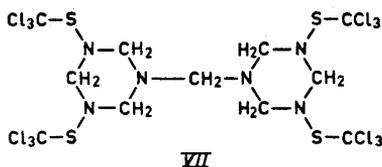
Lässt man dagegen Urotropin und Trichlormethansulfenylchlorid in 1,2-Dimethoxyäthan miteinander reagieren, erhält man (in 6 % Ausbeute) das 3,7-Bis-(trichlormethansulfonyl)-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonan *VI*.



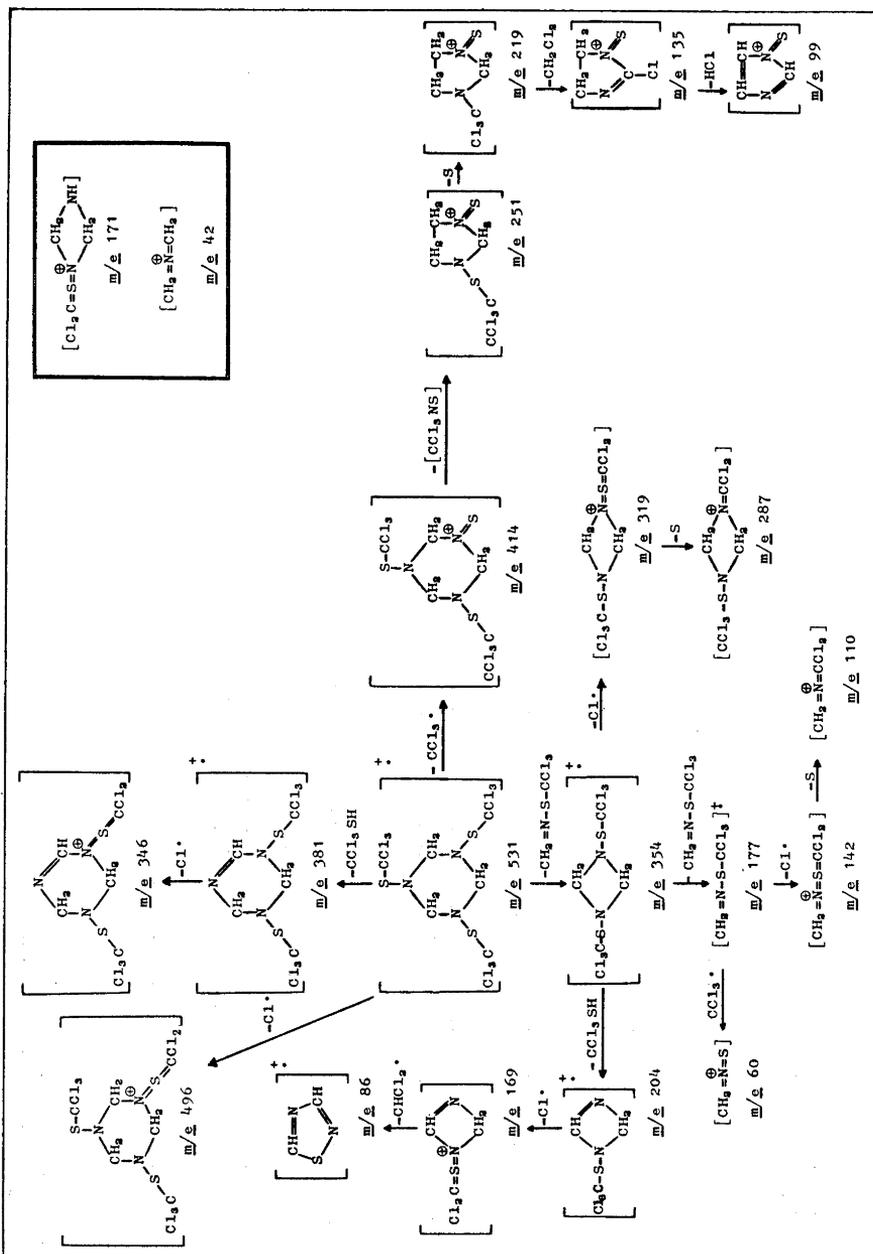
*I* liefert mit Essigsäureanhydrid das Amid *III*, mit Phenylisocyanat den Harnstoff *IV*, mit salpetriger Säure das Nitrosamin *V* (das auch durch Transnitrosierung von *I* mit *N,N*-Diphenylnitrosamin zugänglich ist) und mit Trichlormethansulfenylchlorid und Triäthylamin das symmetrische 1,3,5-Tris-(trichlormethansulfonyl)-hexahydro-1,3,5-triazin *II*.

*II* wird (wie Sulfenamide im allgemeinen<sup>3)</sup> von trockenem Chlorwasserstoff gespalten und zwar erhält man *I* · *HCl* und Trichlormethansulfenylchlorid. Damit sollte *I* als zweimal *N*-geschütztes Hexahydro-1,3,5-triazinderivat den stufenweisen Aufbau unsymmetrisch substituierter Hexahydro-1,3,5-triazine gestatten. Versuche in dieser Richtung (die Spaltung von *IV* mit trockenem Chlorwasserstoff) schlugen allerdings fehl.

Die säurekatalysierte Kondensation von *I* mit Paraformaldehyd führt zum Formaldehydaminal *VII*.



Der Strukturbeweis für *VII* bereitete einige Schwierigkeiten. *VII* entsteht aus *I* (das selbst als Formaldehydaminal aufgefasst werden kann) auch ohne Formaldehydzusatz, offenbar wird durch teilweise Hydrolyse des Hexahydro-



Schema 1. Elektronenstossinduzierte Fragmentierung von II.

1,3,5-triazinrings *in situ* Formaldehyd gebildet. Da VII ausserdem elementaranalytisch von I kaum zu unterscheiden ist, dasselbe Massenspektrum wie I hat, in einer vaporimetrischen Molekulgewichtbestimmung dasselbe Molekulgewicht wie I zeigte und in den oben beschriebenen Reaktionen I als Ausgangsstoff ersetzen kann, lag der Gedanke nahe, dass es sich um eine säurekatalysierte Isomerisierung von I handelte. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VII erschien das Signal der exocyclischen Methylengruppe stark verbreitert, so dass es von einem NH-Signal nicht zu unterscheiden war, während das entsprechende Signal im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von den Signalen des als Lösungsmittel und Hilfsstandard verwendeten 1,4-Dioxans verdeckt wurde. Der

Tabelle 1. Massenspektrum von II.

<i>m/e</i>	I (%)								
539	0,035	263	0,15	176	0,135	109	1,73	58	1,00
537	0,058	255	0,185	175	0,24	108	0,5	57	1,77
535	0,07	253	0,525	174	0,43	107	1,1	56	2,2
533	0,055	251	0,55	173	2,29	101	0,77	55	1,33
531	0,025	249	0,095	172	1,0	100	0,35	54	2,19
504	0,119	246	0,53	171	7,85	99	1,07	53	1,37
502	0,262	244	0,91	170	0,12	96	0,63	52	0,45
500	0,45	242	0,7	155	0,34	93	1,2	51	1,25
498	0,33	239	0,48	153	2,43	92	1,58	50	0,5
496	0,15	237	0,56	152	0,34	89	0,53	49	4,95
422	0,3	235	0,338	151	6,75	88	1,78	48	0,68
420	1,1	233	0,525	150	0,34	87	3,85	47	6,5
418	2,18	232	0,21	149	7,0	86	1,4	46	2,7
416	2,6	231	0,27	148	0,34	85	0,79	45	4,16
414	1,29	230	0,07	147	0,26	84	2,99	44	19,5
389	0,21	228	1,28	146	6,35	83	3,15	43	4,2
387	0,75	226	1,0	145	1,29	82	0,56	42	55,0
385	1,5	223	0,5	144	30,9	81	33,0	41	8,0
383	1,65	221	1,26	143	1,98	80	2,42	40,5	0,4
381	0,85	219	0,13	142	45,2	79	100	40	3,17
366	0,023	210	0,69	141	0,25	78	1,6	39,5	1,3
364	0,206	209	0,18	139	0,72	77	0,67	39	1,28
362	1,33	208	2,65	137	1,4	76	14,7	38	25,8
360	4,7	207	0,5	135	1,65	75	0,72	37	4,23
358	9,75	206	6,0	123	0,7	74	2,97	36	75,0
356	11,45	205	0,45	122	0,78	73	0,44	35	13,0
354	6,00	204	5,0	121	5,36	72	4,08	34	0,7
350	0,21	190	0,24	120	0,3	71	0,56	33	1,4
348	0,265	188	0,89	119	16,5	70	0,63	32	7,5
346	0,17	186	1,7	118	5,75	69	3,48	31	0,28
327	0,15	184	1,41	117	17,8	68	0,5	30	8,15
325	0,85	183	1,82	116	27,5	67	1,25	29	2,45
323	2,2	182	1,08	115	1,58	64	1,35	28	18,2
321	3,32	181	1,32	114	40,5	63	0,57	27	8,35
319	2,05	180	0,37	113	0,41	62	1,75	26	1,38
291	0,235	179	37,0	112	4,43	61	2,35	20	1,03
289	0,4	178	3,1	111	0,83	60	2,53		
287	0,23	177	36,1	110	6,75	59	4,1		

endgültige Beweis für die Struktur von *VII* ergab sich aus der Abwesenheit von NH-Banden im IR-Spektrum und durch Neuaufnahme des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums in  $\text{CDCl}_3$ .

Unter den zur Bildung von *I* aus Urotropin und Trichlormethansulfenylchlorid analogen Bedingungen liess sich aus 2-Nitrobenzolsulfenylchlorid und Urotropin kein entsprechendes Hexahydro-1,3,5-triazinderivat erhalten.

Die Verbindungen *I*, *II* und *VI* wurden massenspektroskopisch charakterisiert. Die wichtigsten Fragmente wurden durch hochauflösende Massenspektrometrie eindeutig identifiziert. Die übliche Beschränkung auf Peaks mit mehr als 1 % der Intensität des intensivsten Peaks ist hier unzuweckmässig. Auch Fragmente, deren Peaks nur eine geringe Intensität aufweisen, spielen im Zerfallsschema eine wichtige Rolle. Die im folgenden angegebenen Strukturformeln für die im Massenspektrometer beobachteten Fragmente sind willkürlich formuliert und sollen vor allem der Übersichtlichkeit dienen.

Die in Schema 1 ausführlich wiedergegebene elektronenstossinduzierte Fragmentierung von *II* ist nach unseren Erfahrungen typisch für Trichlormethansulfenamide und verwandte Verbindungen. Auffallend ist der Zerfall des Molekularions von *II* (das als Trimeres des entsprechenden Formaldehyd-minderivats aufzufassen ist) in das entsprechende Dimere ( $m/e$  354) und Mono-

Tabelle 2. Hochaufgelöstes Massenspektrum von *II*.

$m/e$ gef.	$m/e$ ber.	Ion
530,6909	530,6921	$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_3\text{S}_3]^+$
495,7225	495,7232	$[\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_3\text{S}_3]^+$
413,7839	413,7855	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_3\text{S}_3]^+$
380,8053	380,8056	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_6\text{N}_3\text{S}_3]^+$
353,7955	353,7947	$[\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_6\text{N}_2\text{S}_2]^+$
345,8402	345,8368	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_5\text{N}_3\text{S}_2]^+$
318,8252	318,8259	$[\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_5\text{N}_2\text{S}_2]^+$
286,8545	286,8538	$[\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_5\text{N}_2\text{S}]^+$
250,9039	250,9038	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}_2]^+$
218,9318	218,9317	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}]^+$
203,9092	203,9083	$[\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}]^+$
176,8967	176,8974	$[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NS}]^+$
168,9398	168,9394	$[\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}]^+$
148,8783	148,8786	$[\text{CCl}_3\text{S}]^+$
141,9283	141,9285	$[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NS}]^+$
134,9784	134,9784	$[\text{C}_3\text{H}_4\text{ClN}_2\text{S}]^+$
116,9063	116,9066	$[\text{CCl}_3]^+$
113,9099	113,9098	$[\text{CCl}_2\text{S}]^+$
109,9564	109,9562	$[\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}]^+$
99,00233	99,00169	$[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}]^+$
78,94140	78,94093	$[\text{CClS}]^+$
75,94460	75,94415	$[\text{CS}_2]^+$
59,99359	59,98297	$[\text{CH}_2\text{NS}]^+$
43,97256	43,97207	$[\text{CS}]^+$
42,03449	42,03437	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}]^+$

Tabelle 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von *I* und *II* (gemessen mit einem Varian HA-100-Gerät bei 25,15 MHz, in Dioxan (TMS), 35°, protonenkoppelt, geräuschkoppelt).

Verbindung	gemessene Signale:
<i>I</i>	$\delta_{\text{C}(4,6)} = 71,4 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{C}(2)} = 81,8 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{C}(1',3')}$ = 104,0 ppm
<i>II</i>	$\delta_{\text{C}(2,4,6)} = 80,2 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{C}(1',3',5')}$ = 102,2 ppm

mere ( $m/e$  177) sowie die häufige Bildung der Gruppen  $\text{RR}'\text{N}^{\oplus}=\text{S}=\text{CCl}_2$  und  $\text{RR}'\text{N}^{\oplus}=\text{S}$ .

Die Massenspektren der Verbindungen *I* und *VI* enthalten, abgesehen von den Molekularionen, im wesentlichen dieselben Peaks wie das Massenspektrum von *II* und sind deshalb nicht eigens wiedergegeben.

Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von *I* und *II* (Tabellen 3 und 4) geben Aufschlüsse über die Konformationsverhältnisse.

Die Äquivalenz der Kohlenstoffatome C-2, C-4 und C-6 sowie der Kohlenstoffatome C-1', C-3' und C-5' im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von *II* lässt sich zwanglos so deuten, dass der Sechsring (wie zu erwarten) in der Sesselform vorliegt und die drei Substituenten äquatoriale Positionen einnehmen (eine triaxiale Konformation ist anhand von Modellbetrachtungen auszuschliessen). Aus

Tabelle 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von *I* und *II* (gemessen bei 60 MHz, TMS).

Strukturformel	Verbindung	-30°C (CDCl <sub>3</sub> )	+25°C (CDCl <sub>3</sub> )	+80°C (CDBr <sub>3</sub> )
<p style="text-align: center;"><i>I</i></p>	<i>I</i>	$\delta_{\text{A}} = 5,84 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{B}} = 5,09 \text{ ppm}$ $ J_{\text{AB}}  = 13 \text{ Hz}$	überlappende verbreiterte Signale bei $\delta = 4,4 - 5,8 \text{ ppm}$ (CH <sub>2</sub> , 6 Protonen)	$\delta_{\text{AB}} = 5,17 \text{ ppm}$
<p style="text-align: center;"><i>II</i></p>	<i>II</i>	$\delta_{\text{A}} = 5,69 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{B}} = 4,90 \text{ ppm}$ $ J_{\text{AB}}  = 13 \text{ Hz}$	verbreitertes Signal bei $\delta = 2,6 \text{ ppm}$ (NH, 1 Proton)	$\delta_{\text{A}'\text{B}'} = 4,55 \text{ ppm}$
			—	—

dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von *I* geht hervor, dass die chemischen Verschiebungen des C-2, des C-1' und des C-3' denen der entsprechenden Kohlenstoffatome von *II* sehr stark ähneln und man damit auch bei *I* mit der Sesselform und äquatorialen Substituenten rechnen kann.

Bei Zimmertemperatur ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *I* auf Grund temperaturabhängiger Konformationsänderungen (Ringinversion und behinderte Rotation um die Schwefel-Stickstoff-Bindungen <sup>4</sup>) schlecht aufgelöst. Bei  $-30^\circ\text{C}$  beobachtet man zwei AB-Systeme mit der für Sechsringsmethylengruppen typischen geminalen Kopplungskonstante von 13 Hz. Bei  $+80^\circ\text{C}$  sind die axialen und äquatorialen Protonen auf Grund schneller Ringinversion äquivalent geworden.

Das Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *II* zeigt ebenfalls die erwarteten chemischen Verschiebungen und dieselbe geminale Kopplungskonstante.

Frau Tove Buchholt nahm mit Geschick und Interesse an der Ausführung der Versuche teil. Der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland) sind wir für Chemikalienspenden und den Herren Dr. Hans Jørgen Jakobsen, Universität Aarhus, und Dr. B. F. Lundt, Novo A/S, Kopenhagen, für anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die vaporimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen wurden von der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr (Deutschland) ausgeführt. Die Massenspektren wurden mit einem A.E.I.-Massenspektrometer Typ MS 9 aufgenommen. Die Substanzen wurden im Direkteinlassverfahren eingebracht, die Spannung betrug 70 Elektronenvolt und die Temperatur der Ionisationskammer etwa  $180^\circ$ .

*1,3-Bis-(trichlormethansulfenyl)-hexahydro-1,3,5-triazin I*. 28,0 g (0,2 Mol) Urotropin wurden in 250 ml Äthanol aufgeschlemmt und unter Rühren im Laufe von 30 Minuten mit 22 ml (0,2 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid versetzt. Man kühlte mit Wasser und rührte noch weitere 4 Stunden. Das ausgefallene *I · HCl* wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit 150 ml Benzol, 50 ml Wasser und 20 ml konzentriertem Ammoniakwasser gerührt. Aus der Benzolphase erhielt man nach Umkristallisieren aus Petroläther 7,9 g (20 %, bezogen auf  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ ) *I*, F:  $76,5-79^\circ\text{C}$ . (Gef. C 15,92; H 2,37; Cl 54,33; N 10,84; S 16,39; Molgew. (vaporimetrisch in Dimethylformamid) 384. Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_6\text{N}_3\text{S}_2$ : C 15,56; H 1,83; Cl 55,11; N 10,89; S 16,61; Molgew. 386.)

*I · HCl*. In eine Lösung von 3,86 g (0,01 Mol) *I* in 100 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Man erhielt 3,6 g (85 %) *I · HCl* (unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln), F:  $172-175^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef. C 14,63; H 2,08; Cl 58,53; N 9,93; S 15,35. Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_7\text{N}_3\text{S}_2$ : C 14,21; H 1,91; Cl 58,75; N 9,95; S 15,18).

*I · HBr*. Wie oben mit trockenem Bromwasserstoff. Ausbeute 3,4 g (73 %) *I · HBr*, zersetzt sich zwischen  $180^\circ$  und  $240^\circ\text{C}$ . (Gef. C 13,09; H 2,14; Br 17,28; Cl 45,52; N 8,98; S 13,80. Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{BrCl}_6\text{N}_3\text{S}_2$ : C 12,86; H 1,73; Br 17,11; Cl 45,56; N 9,00; S 13,74.)

*I · HNO\_3*. 3,86 g (0,01 Mol) *I* wurden in 100 ml Chloroform gelöst und 5 Minuten mit 1,0 g (0,01 Mol) 65 %-iger Salpetersäure und 1 ml Wasser gerührt. Der entstehende Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 3,1 g (69 %) *I · HNO\_3*, Zersp.  $135-145^\circ\text{C}$ . Eine Analysenprobe wurde aus Acetonitril umkristallisiert, ohne dass sich das Zersetzungsintervall änderte. (Gef. C 14,01; H 1,98; Cl 47,57. Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$ : C 13,38; H 1,80; Cl 47,38.)

*1,3,5-Tris-(trichlormethansulfenyl)-hexahydro-1,3,5-triazin II*. 9,65 g (0,025 Mol) *I* und 3,5 ml (0,025 Mol) Triäthylamin wurden in 100 ml Benzol gelöst und langsam unter Rühren mit 2,8 ml (0,025 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid versetzt. Nach weiteren 2 Stunden Rührens bei  $70^\circ\text{C}$  wurde warm filtriert und nach Einengen aus Benzin um-

kristallisiert. Man erhielt so 9,1 g (68 %) *II*, F: 152,5–153,5°C. (Gef. C 14,23; H 1,24; Cl 59,50; N 7,72; S 18,30. Ber. für  $C_6H_6Cl_2N_3S_2$ : C 13,46; H 1,13; Cl 59,60; N 7,85; S 17,97.)

*1-Acetyl-3,5-bis-(trichlormethansulfenyl)-hexahydro-1,3,5-triazin III*. 9,65 g (0,025 Mol) *I* und 50 ml Essigsäureanhydrid wurden 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand aus Äther umkristallisiert. Man erhielt so 6,55 g (61 %) *III*, F: 120–122°C. Eine mehrfach aus Äther umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 121,5–122,5°. (Gef. C 20,03; H 2,22; Cl 49,40; N 9,72; S 15,09. Ber. für  $C_7H_5Cl_6N_3OS_2$ : C 19,64; H 2,12; Cl 49,70; N 9,82; S 14,98.)

*1-(N-Phenylcarbamoyl)-3,5-bis-(trichlormethansulfenyl)-hexahydro-1,3,5-triazin IV*. 3,86 g (0,01 Mol) *I*, 75 ml trockenes Benzol und 1,9 g (0,01 Mol) Phenylisocyanat wurden 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur fiel das Produkt aus (das Filtrat enthielt nur unwesentliche Mengen *IV*), wurde abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 3,2 g (63 %) *IV*, F: 165–168°C (Zers.). (Gef. C 29,03; H 2,57; Cl 42,12; N 11,09; S 12,78. Ber. für  $C_{12}H_{12}Cl_6N_4OS_2$ : C 28,54; H 2,40; Cl 42,11; N 11,09; S 12,70.)

*1-Nitroso-3,5-bis-(trichlormethansulfenyl)-hexahydro-1,3,5-triazin V*. Ein Gemisch aus 1,93 g (0,005 Mol) *I*, 100 ml Chloroform, 0,35 g (0,005 Mol) Natriumnitrit und 50 ml Wasser wurde unter Rühren mit 5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach weiteren 30 Minuten Rührens wurde die Chloroformphase abgetrennt, getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es hinterblieben 1,5 g (72 %) *V*, F: 163–166°C (Zers.). Eine Analysenprobe schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 165–168°C (Zers.). (Gef. C 14,86; H 1,47; Cl 50,20; N 13,53; S 15,55. Ber. für  $C_6H_6Cl_6N_4OS_2$ : C 14,47; H 1,46; Cl 51,26; N 13,50; S 15,45.)

*3,7-Bis-(trichlormethansulfenyl)-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonan VI*. 28,0 g (0,2 Mol) Urotropin wurden in 100 ml 1,2-Dimethoxyäthan aufgeschlemmt und unter Rühren mit 22 ml (0,2 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid versetzt (Kühlung im Wasserbad). Nach weiterer 1 Stunde Rührens wurde der Niederschlag abfiltriert und mit wässrigem Ammoniak digeriert. Man erhielt so 2,5 g (6 %) *VI*, bezogen auf  $CCl_3SCl$  *VI*, die sich zwischen 150° und 230°C zersetzen. Mehrmaliges Umkristallisieren einer Analysenprobe aus Äthylacetat änderte das Zersetzungsintervall nicht. (Gef. C 19,93; H 2,47; Cl 50,33; N 13,15; S 15,22. Ber. für  $C_{10}H_{10}Cl_6N_4S_2$ : C 19,69; H 2,36; Cl 49,82; N 13,12; S 15,01.)

*3,3',5,5'-Tetrakis-(trichlormethansulfenyl)-1,1'-methylendi-(hexahydro-1,3,5-triazin) VII*. 2,86 g (0,0074 Mol) *I*, 0,073 g p-Toluolsulfonsäure, 0,11 g (0,0037 Mol) Paraformaldehyd, 1 ml Wasser und 300 ml Benzol wurden 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Filtrieren und Einengen wurde der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Man erhielt so 2,05-g (63 %) *Roh-VII*, F: 137,5–144°C. Eine Analysenprobe schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther zwischen 142,5° und 145°C. (Gef. C 17,10; H 2,10; Cl 54,29; N 10,88; S 16,50. Ber. für  $C_{11}H_{14}Cl_{12}N_6S_4$ : C 16,85; H 1,80; Cl 54,27; N 10,72; S 16,36).  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (in  $CDCl_3$ , siehe auch Tabelle 3): Signale bei 65,8  $\delta$ , 73,4  $\delta$ , 81,6  $\delta$  und 102,5  $\delta$ .

#### LITERATUR

1. Vgl. Walker, J. F. *Formaldehyde*, 3rd Ed., Reinhold Publishing Corporation, New York 1964; eine lückenlose Übersicht über die Reaktionen von Urotropin mit elektro-philten Reagenzien würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.
2. Sosnovsky, G. *Chem. Rev.* **58** (1958) 509.
3. Schöberl, A. und Wagner, A. In Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie IX*, S. 279, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
4. Raban, M. und Jones, Jr., F. B. *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2692 und dort zitierte Arbeiten.

Eingegangen am 31. August 1971.