

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, LIII¹⁾

Ringschlußreaktionen ausgehend von *cis,cis*-1,3,5-Tris(alkylamino)cyclohexanen

Hermann Stetter* und Josef Bremen

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-5100 Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1

Eingegangen am 13. April 1973

Ausgehend von *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan (**1**) werden neue, ergiebige Methoden zur Darstellung von *cis,cis*-1,3,5-Tris(benzylamino)- (**4a**), *cis,cis*-1,3,5-Tris(methylamino)cyclohexan (**4c**) und *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan-N,N',N"-triessigsäure (**4b**) beschrieben. Durch Kondensation von **4a** bzw. **c** mit Orthoameisensäure-triäthylester sind 2,4,10-Tribenzyl- (**5a**) und 2,4,10-Trimethyl-2,4,10-triazaadamantan (**5b**) zugänglich. Durch Reaktion von **4c** mit Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid wird ein einfacher Zugang zu Verbindungen vom Typ des 1-Phospha-2,8,9-triazaadamantans (**8, 9, 10**) eröffnet.

Compounds with Urotropin Structure, LIII¹⁾

Cyclisations Starting from *cis,cis*-1,3,5-Tris(alkylamino)cyclohexanes

A new method for the preparation in good yields of *cis,cis*-1,3,5-tris(benzylamino)- (**4a**), *cis,cis*-1,3,5-tris(methylamino)cyclohexane (**4c**), and *cis,cis*-1,3,5-triaminocyclohexane-N,N',N"-triacetic acid (**4b**) starting from *cis,cis*-1,3,5-triaminocyclohexane (**1**) is described. Condensation of **4a** and **c** with triethyl orthoformate leads to the formation of 2,4,10-tribenzyl- (**5a**) and 2,4,10-trimethyl-2,4,10-triazaadamantane (**5b**), respectively. The reaction of **4c** with phosphoryl chloride or phosphorus trichloride proved to be a simple method for preparing the corresponding 1-phospha-2,8,9-triazaadamantanes (**8, 9, 10**).

cis,cis-1,3,5-Tris(benzolsulfonamido)- und *cis,cis*-1,3,5-Tris(propionylamido)cyclohexan ergeben durch Kondensation mit Orthoameisensäure-triäthylester Orthoamide mit der Struktur des 2,4,10-Triaazaadamantans²⁾. Von Interesse war es, ob diese Kondensation auch mit *cis,cis*-1,3,5-Tris(alkylamino)cyclohexan-Derivaten durchgeführt werden kann. Als Ausgangssubstanz für eine Herstellung dieser neuen *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan-Derivate bot sich das *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan (**1**) an, dessen Darstellung in ergiebigen Ausbeuten bereits beschrieben wurde²⁾.

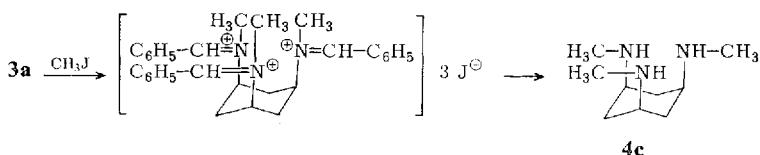
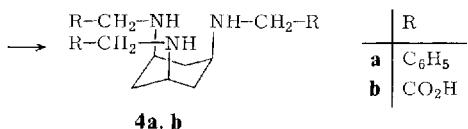
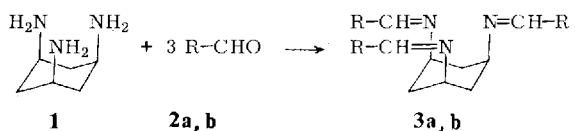
1 lieferte bei der Umsetzung mit den Carbonylverbindungen **2a, b** Schiffscche Basen vom Typ **3**, die durch Reduktion mit Natriumborhydrid oder durch katalytische Hydrierung in die Amine **4a, b** übergeführt werden konnten. Die Darstellung der erhaltenen *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan-N,N',N"-triessigsäure (**4b**) wurde inzwischen von Zompa und Shindler³⁾ nach einer anderen Methode beschrieben.

1) LII. Mitteil.: H. Stetter und K. Heckel, Chem. Ber. 106, 339 (1973).

2) H. Stetter, D. Theisen und G. J. Steffens, Chem. Ber. 103, 200 (1970).

3) L. S. Zompa und S. M. Shindler, Chem. Commun. 1971, 65.

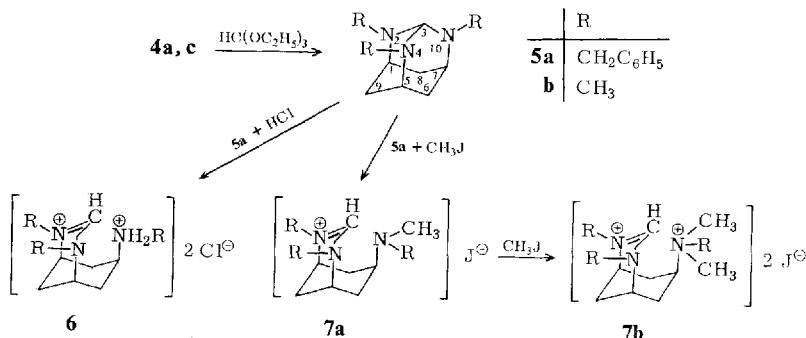
Durch Umsetzung von **3a** mit Methyljodid im Bombenrohr konnte **4c** leicht und in guten Ausbeuten zugänglich gemacht werden. Die Strukturen der Verbindungen **4a–c** konnten durch spektroskopische Daten gesichert werden.



Bei der Umsetzung von **4a** bzw. **c** mit molaren Mengen Orthoameisensäure-triäthylester in Gegenwart von 1 Gew.-% des jeweiligen Amin-trihydrochlorids entstanden das 2,4,10-Tribenzyl- (**5a**) bzw. das 2,4,10-Trimethyl-2,4,10-triazaadamantan (**5b**).

Das Vorliegen der Orthoformamid- und der Adamantanstruktur bei **5a** und **b** wurde eindeutig durch die NMR-Spektren bewiesen.

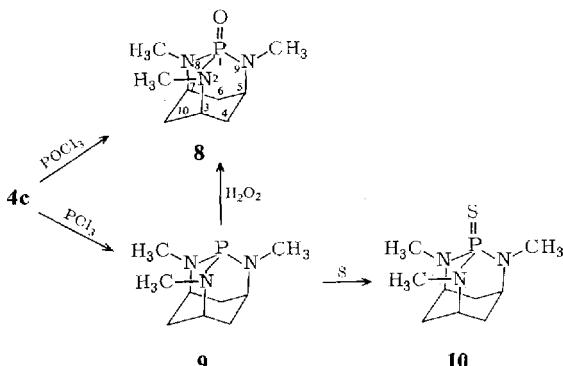
Analog den offenkettigen Orthoformamiddervaten⁴⁾ reagierte **5a** mit Chlorwasserstoff oder Methyljodid zu den Formamidiniumsalzen **6** bzw. **7a** und **b**.



Das neue Amin **4c** wurde zur Synthese neuer Heteroadamantane genutzt, bei denen das Brückenkopf-C-Atom in 3-Stellung durch Phosphor ersetzt war.

⁴⁾ D. H. Clemens, E. Y. Shropshire und W. D. Emmons, J. Org. Chem. 27, 3664 (1962).

So gelang es, durch Umsetzung von **4c** mit Phosphoroxychlorid bzw. Phosphortrichlorid das 2,8,9-Trimethyl-1-phospha-2,8,9-triazaadamantan-1-oxid (**8**) bzw. 2,8,9-Trimethyl-1-phospha-2,8,9-triazaadamantan (**9**) darzustellen. **9** ergab durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid **8** und durch Zusammenschmelzen mit Schwefel das Sulfid **10**.



Wir danken dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: IR-Gitterspektrograph der Firma Leitz; NMR-Spektren: Varian T-60, innerer Standard TMS, wenn nicht anders angegeben.

cis,cis-1,3,5-Tris(benzylidenamino)cyclohexan (**3a**): 11.9 g (0.05 mol) **1·3 HCl** werden in 80 ml Wasser gelöst und mit 6.0 g (0.15 mol) Natriumhydroxid versetzt. Hierzu wird eine Lösung von 15.9 g (0.15 mol) frisch dest. Benzaldehyd in 100 ml Äther gegeben und das Gemisch ca. 12 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Man trennt die Phasen und schüttelt die wäßrige Phase mehrfach mit Äther aus. Die Ätherphasen werden vereinigt und über Kaliumhydroxid getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers und Umkristallisieren aus Benzin (40–80°C) werden 18.5 g (94%) erhalten. Schmp. 87–89°C.

C₂₇H₂₇N₃ (393.5) Ber. C 82.41 H 6.91 N 10.67 Gef. C 82.15 H 7.42 N 10.49

IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (CH=N). — ¹H-NMR (CDCl₃; δ in ppm): 1.79–2.35 (m, 6 H, CH₂), 3.17–3.78 (m, 3 H, CH), 7.15–7.80 (m, 15 aromat. H), 8.26 (s, 3 H, N=CH).

cis,cis-1,3,5-Tris(benzylamino)cyclohexan (**4a**): Zu einer Lösung von 7.9 g (20 mmol) **3a** in 100 ml Methanol werden langsam bei Raumtemp. 1.4 g (40 mmol) festes Natriumborhydrid gegeben. Anschließend wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt, dann auf 50 ml eingedampft, mit 100 ml Wasser versetzt, wobei sich ein Öl absetzt, und mehrfach ausgeäthert. Die Ätherphasen werden vereinigt und über Kaliumhydroxid getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird der ölige Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 5.8 g (72.5%); Sdp. 245 bis 250°C/0.2 Torr.

C₂₇H₃₃N₃ (399.6) Ber. C 81.16 H 8.33 N 10.52 Gef. C 81.10 H 8.27 N 10.49

¹H-NMR (CDCl₃; δ in ppm): 1.15 (s, 3 H, NH, durch Austausch mit D₂O identifiziert), 3.78 (s, 6 H, CH₂Ar), 7.33 (s, 15 aromat. H); Cyclohexanring: ABC-System mit δ_A = 0.94 (J_{AB} = 11 Hz), δ_B = 2.20 (J_{AC} = 11 Hz), δ_C = 2.53 (J_{BC} = 3.5 Hz).

cis,cis-1,3,5-Tris(benzylamino)cyclohexan-trihydrochlorid (4a·3 HCl): In eine Lösung von 4 g (10 mmol) **4a** in 100 ml Äther wird bei 0°C trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Man saugt vom ausgefallenen Hydrochlorid ab und wäscht mit Äther HCl-frei. Nach Umkristallisieren aus wenig Wasser und Trocknen bei 100°C i. Vak. über P₄O₁₀ erhält man 4.8 g (94.5%). Schmp. 280–281°C (Zers.).

[C₂₇H₃₆N₃]Cl₃ (509.0) Ber. C 63.72 H 7.13 N 8.25 Cl 20.90
Gef. C 63.70 H 7.17 N 8.27 Cl 21.02

cis,cis-1,3,5-Triaminocyclohexan-N,N',N''-triessigsäure (4b): Eine Lösung von 5.6 g (0.06 mol) Glyoxalsäure (**2b**) in 50 ml Wasser wird in der Kälte vorsichtig mit 2.4 g (0.06 mol) Natriumhydroxid neutralisiert und mit einer Lösung von 2.6 g (0.02 mol) **1** in 100 ml Wasser versetzt. Es wird weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt und die entstandene Schiffsche Base **3b** über 2 g Pd/C (5%) bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert. Nach 5–6 h ist die ber. Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach Abfiltrieren vom Katalysator wird mit der äquivalenten Menge 5 N Bromwasserstoffsäure (0.06 mol) die Aminosäure **4b** freigesetzt und durch Zusatz von Methanol ausgefällt; nach Absaugen erhält man aus wenig Wasser 3.9 g (55%) mit 3 Kristallwasser; Schmp. 221°C (Zers.).

C₁₂H₂₁N₃O₆·3 H₂O (357.4) Ber. C 40.33 H 7.62 N 11.76 Gef. C 40.47 H 7.68 N 11.92
NMR (D₂O; δ in ppm, ext. TMS): 3.83 (s, 6 H, CH₂CO₂H); ABC-System mit δ_A = 1.87 (J_{AB} = 12 Hz), δ_B = 2.74 (J_{AC} = 12 Hz), δ_C = 3.59 (J_{BC} = 3 Hz).

cis,cis-1,3,5-Tris(methylamino)cyclohexan (4c): 10 g (25 mmol) **3a** werden mit 12 g (85 mmol) Methyljodid 24 h im Bombenrohr bei 100°C umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird ein rotbraunes Festprodukt erhalten. Dieses wird 1 h mit Wasser in der Siedehitze behandelt. Die wässr. Phase wird mehrfach mit Äther extrahiert und anschließend zum vollständigen Entfärben nach Zusatz von Aktivkohle 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die äther. Phase wird verworfen. Man filtriert von der Aktivkohle heiß ab und dampft das Filtrat zur Trockene ein. Die Lösung des Rückstands in 100 ml Methanol lässt man langsam durch eine mit stark basischem Ionenaustauscher Lewatit M 600 gefüllte Säule fließen. Der Ionenaustauscher wird anschließend mit Methanol bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen, die methanolische Lösung unter N₂-Atmosphäre eingeeigt und der Rückstand bei 110–120°C/0.2 Torr destilliert. Das reine **4c** erstarrt kristallin in der Vorlage und wird durch Sublimation bei 70°C/12 Torr weiter gereinigt. Ausb. 3.4 g (79%); Schmp. 81–83°C (zugeschmolzene Kapillare).

C₉H₂₁N₃ (171.3) Ber. C 63.11 H 12.38 N 24.52 Gef. C 62.80 H 12.27 N 24.33

¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 1.27 (s, 3 H, NH), 2.50 (s, 9 H, CH₃); Cyclohexanring: ABC-System mit δ_A = 0.87 (J_{AB} = 11 Hz), δ_B = 2.24 (J_{AC} = 11 Hz), δ_C = 2.54 (J_{BC} = 3.5 Hz).

4c ist stark hygroskopisch und kann infolgedessen nur in einer trockenen, CO₂-freien Atmosphäre gehandhabt werden.

Trihydrochlorid 4c·3 HCl: Man löst **4c** in Äther, sättigt bei 0°C mit Chlorwasserstoff, saugt das Hydrochlorid ab und wäscht mit Äther HCl-frei. Nach Umkristallisieren aus Methanol fällt das Trihydrochlorid analysenrein in nahezu quantitat. Ausb. an. Schmp. >360°C.

[C₉H₂₄N₃]Cl₃ (280.7) Ber. C 38.60 H 8.64 N 14.96 Cl 37.9
Gef. C 38.31 H 8.69 N 14.88 Cl 37.5

2,4,10-Tribenzyl-2,4,10-triazaadamantan (5a): 18.0 g (45 mmol) **4a** werden mit 8.9 g (60 mmol) Orthoameisensäure-triäthylester und 0.18 g (0.35 mmol) **4a·3 HCl** umgesetzt. Hierbei erhöht man die Temp. im Verlaufe von 8 h von 100 auf 200°C. Das freiwerdende

Äthanol und die Zersetzungprodukte des Orthoameisensäure-triäthylesters werden kontinuierlich abdestilliert. Man beläßt über Nacht bei 200°C und destilliert anschließend den überschüss. Orthoester i. Vak. ab. Bei der Destillation des Rückstandes werden 2 Fraktionen erhalten:

1. 11.0 g bei 205–215°C/0.15 Torr, die nach eintägigem Stehenlassen allmählich erstarren. Aus dem Festprodukt lassen sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin (40–80°C) 5.6 g (30.5%) **5a** isolieren; Schmp. 79–80°C.

$C_{28}H_{31}N_3$ (409.6) Ber. C 82.11 H 7.63 N 10.26 Gef. C 81.91 H 7.55 N 10.26

1H -NMR ($CDCl_3$, δ in ppm): 3.62 (s, 1 H, 3-H), 3.82 (s, 6 H, CH_2Ar), 7.25 (s, 15 aromat. H); Cyclohexanring: ABC-System mit $\delta_A = 1.45$ ($J_{AB} = 13$ Hz), $\delta_B = 2.85$ ($J_{AC} = 2.5$ Hz), $\delta_C = 3.06$ ($J_{BC} = 3.0$ Hz).

2. 6.5 g bei 245–255°C/0.15 Torr, die durch IR-Spektrenvergleich als **4a** identifiziert werden.

2,4,10-Trimethyl-2,4,10-triazaadamantan (5b): 2.1 g (12.3 mmol) **4c**, 0.02 g (0.072 mmol) **4c**·3 HCl und 4.5 g (30 mmol) Orthoameisensäure-triäthylester werden in einer Destillationsapparatur erhitzt, wobei die Badtemp. im Verlaufe von 24 h von 130 auf 200°C gesteigert wird. Es destillieren Äthanol und Zersetzungprodukte des Orthoameisensäure-triäthylesters, Äthylformiat und Diäthyläther über. Nach Ende der Reaktionszeit wird der überschüss. Orthoester abdestilliert und der Rückstand bei 60–80°C/12 Torr sublimiert. Das Sublimat wird in der Kälte mit n-Pentan behandelt. Es wird vom ungelösten **4c** abfiltriert, die Pentanphase zur Trockene eingedampft und der Rückstand bei 80°C/12 Torr erneut sublimiert; Ausb. 0.6 g (27%); Schmp. 137–139°C (zugeschmolzene Kapillare).

$C_{10}H_{19}N_3$ (181.3) Ber. C 66.23 H 10.59 N 23.16 Gef. C 66.61 H 10.63 N 23.20

1H -NMR ($CDCl_3$, δ in ppm): 2.52 (s, 9 H, NCH_3), 3.67 (s, 1 H, 3-H); Cyclohexanring: ABC-System mit $\delta_A = 1.40$ ($J_{AB} = 12$ Hz), $\delta_B = 2.54$ ($J_{AC} = 2.5$ Hz), $\delta_C = 2.92$ ($J_{BC} = 3.0$ Hz).

2,4-Dibenzyl-7-(benzylammonio)-4-aza-2-azoniabicyclo[3.3.1]non-2-en-dichlorid (6): In eine Lösung von 1.2 g (2.9 mmol) **5a** in 50 ml wasserfreiem Äther wird unter Kühlung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Man saugt vom ausgefallenen Hydrochlorid ab, wäscht mit Äther HCl-frei und kristallisiert die stark hygrokopische Substanz aus wenig Wasser um. Nach Trocknen bei 60°C/0.2 Torr über P_4O_{10} erhält man 1.3 g (90%); Schmp. 121–123°C.

[$C_{28}H_{33}N_3Cl_2$] (482.5) Ber. C 69.71 H 6.90 N 8.71 Cl 15.39

Gef. C 69.35 H 7.12 N 8.92 Cl 14.99

IR (KBr): 1660 cm^{-1} ($N-CH=N^\oplus$). — 1H -NMR (D_2O ; δ in ppm, ext. TMS): 4.07 (s, 2 H, CH_2Ar), 4.78 (s, 4 H, CH_2Ar), 7.45 (s, 15 aromat. H), 8.58 (s, 1 H, $N-CH=N^\oplus$).

2,4-Dibenzyl-7-(benzylmethylamino)-4-aza-2-azoniabicyclo[3.3.1]non-2-en-jodid (7a): 2.0 g (4.9 mmol) **5a** und 3.0 g (21 mmol) Methyljodid werden in 50 ml wasserfreiem Acetonitril unter Rückfluß erhitzt. Nach ca. 5 h beginnen weiße Kristalle auszufallen. Nach 16 h läßt man abkühlen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit kaltem wasserfreiem Acetonitril und trocknet bei 80°C/0.3 Torr über P_4O_{10} ; Ausb. 0.5 g (18%); Schmp. 256–258°C.

[$C_{29}H_{34}N_3J$] (551.5) Ber. C 63.16 H 6.26 N 7.62 J 23.01

Gef. C 62.86 H 6.09 N 7.52 J 23.20

IR (KBr): 1658 cm^{-1} ($N-CH=N^\oplus$). — 1H -NMR ($DMSO-D_6$, δ in ppm): 1.95 (s, 3 H, NCH_3), 3.53 (s, 2 H, CH_2Ar), 4.89 (s, 4 H, CH_2Ar), 7.26–7.58 (m, 15 aromat. H), 9.14 (s, 1 H, $N-CH=N^\oplus$).

2,4-Dibenzyl-7-(benzyldimethylammonio)-4-aza-2-azoniabicyclo[3.3.1]non-2-en-dijodid (7b): Wie bei **7a**, jedoch wird **7a** nicht isoliert, sondern die Lösung erneut mit Methyljodid versetzt und so lange unter Rückfluß erhitzt, bis der Niederschlag **7a** wieder gelöst ist. Nach Abkühlen auf 0–5°C fällt **7b** aus. Ausb. 1.8 g (53%); Schmp. 181–184°C (aus Acetonitril).

[C₃₀H₃₇N₃]J₂ (693.4) Ber. C 51.96 H 5.38 N 6.06 Gef. C 51.91 H 5.38 N 6.12

IR (KBr): 1658 cm⁻¹ (N—CH=N[⊕]). — ¹H-NMR (DMSO-D₆, δ in ppm): 2.92 (s, 6 H, NCH₃), 4.55 (s, 2 H, CH₂Ar), 4.90 (s, 4 H, CH₂Ar), 7.37–7.65 (m, 15 aromat. H), 8.97 (s, 1 H, N—CH=N[⊕]).

2,8,9-Trimethyl-1-phospha-2,8,9-triazaadamantan-1-oxid (8): Zur Lösung von 1.7 g (10 mmol) **4c** in 300 ml wasserfreiem Chloroform wird unter gutem Rühren bei 0°C eine Lösung von 0.77 g (5 mmol) frisch dest. Phosphoroxychlorid in 100 ml Chloroform getropft. Unter Abscheidung von Aminhydrochlorid setzt die Reaktion sofort ein. Man läßt noch 3 h bei Raumtemp. röhren und erhitzt dann 2 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren vom Aminhydrochlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand bei 140 bis 150°C/0.2 Torr sublimiert. Ausb. 0.40 g (47%); Schmp. 185–186°C (zugeschmolzene Kapillare) (aus Benzin 80–100°C).

C₉H₁₈N₃OP (215.3) Ber. C 50.21 H 8.45 N 19.51

Gef. C 50.21 H 8.28 N 19.55 Mol.-Masse 215 (massenspektroskopisch)

IR (CHCl₃): 940 (PN), 1255 cm⁻¹ (P=O). — ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 2.73 (d, 9 H, J = 11 Hz, NCH₃); Cyclohexanring: ABC-System mit δ_A = 1.60 (*J*_{AB} = 12 Hz), δ_B = 2.55 (*J*_{AC} = 3.5 Hz), δ_C = 3.48 (*J*_{BC} = 3.5 Hz). Außerdem spalten die Methinprotonen (H_c) durch eine P-H-Kopplung zu einem Dublett mit *J* = 20 Hz auf.

2,8,9-Trimethyl-1-phospha-2,8,9-triazaadamantan (9): 6.7 g (40 mmol) **4c** werden in 150 ml trockenem, sauerstoff-freiem Chloroform gelöst. 5.6 g (40 mmol) frisch dest. Phosphortrichlorid und 13.3 g (130 mmol) trockenes Triäthylamin werden mit trockenem, sauerstoff-freiem Chloroform auf 150 ml aufgefüllt. Mit Hilfe von zwei kalibrierten Tropftrichtern tropft man in einer N₂-Atmosphäre beide Lösungen möglichst gleichmäßig unter kräftigem Röhren bei 0°C zu 200 ml trockenem Chloroform. Im Verlaufe der Reaktion scheidet sich Triäthylaminhydrochlorid ab. Nach dem Zutropfen läßt man zunächst 1 h bei Raumtemp. röhren und erwärmt dann 5 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird vom Niederschlag unter Luftausschluß abfiltriert und das Filtrat in einer N₂-Atmosphäre zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit trockenem, sauerstoff-freiem Benzol unter Rückfluß erhitzt. Es wird vom ungelösten Triäthylaminhydrochlorid unter Luftausschluß abfiltriert, das Filtrat zur Trockene eingedampft und der Rückstand bei 50°C/0.2 Torr sublimiert. Das Sublimat wird in n-Pentan gelöst, von wenig Ungelöstem wird unter Luftausschluß abfiltriert und nach Abdestillieren des n-Pentans erneut sublimiert. Ausb. 4.4 g (55%); Schmp. 51°C (zugeschmolzene Kapillare).

C₉H₁₈N₃P (199.3) Ber. C 54.22 H 9.13 N 21.07 Gef. C 54.24 H 9.22 N 21.15

IR (CHCl₃): 940 cm⁻¹ (PN). — ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 2.67 (d, 9 H, J = 16 Hz, NCH₃); Cyclohexanring: ABC-System mit δ_A = 1.56 (*J*_{AB} = 12 Hz), δ_B = 2.70 (*J*_{AC} = 3.5 Hz), δ_C = 2.92 (*J*_{BC} = 3.5 Hz).

Umsetzung von 9 mit H₂O₂: Zu einer Lösung von 500 mg (2.5 mmol) **9** in 20 ml Aceton werden bei 5–10°C 3 g (10 mmol) einer 10proz. wäßr. Wasserstoffperoxidlösung getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemp. kommen und röhrt noch 3 h. Anschließend wird das Aceton so weit wie möglich abgezogen, der Rückstand mit 40 ml Wasser behandelt und die trübe wäßr. Phase mehrfach mit Äther extrahiert. Die Ätherphasen werden vereinigt,

über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther zur Trockene abgedampft. Der Rückstand wird bei 140°C/0.2 Torr sublimiert und das erhaltene Sublimat aus Benzin (80–100°C) umkristallisiert. Ausb. 150 mg (27%); Schmp. 185–186°C. Durch Schmelzpunkt- und IR-Vergleich mit dem oben hergestellten authent. Produkt kann die Substanz als **8** identifiziert werden.

2,8,9-Trimethyl-1-phospha-2,8,9-triazaadamantan-1-sulfid (10): 500 mg (2.5 mmol) **9** und 80 mg (2.5 mmol) Schwefel werden zusammen auf 60°C erhitzt. Das Gemisch schmilzt, und unter heftiger Reaktion entsteht ein Festprodukt, das beim Erhitzen über 160°C erneut schmilzt. Nach 3 stdg. Erhitzen auf 160°C wird bei 120–130°C/0.2 Torr sublimiert. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus n-Pentan erhält man reines **10**. Ausb. 0.40 g (70%); Schmp. 157°C.

C₉H₁₈N₃PS (231.3) Ber. C 46.73 H 7.87 N 18.16 Gef. C 46.86 H 7.87 N 18.32

¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 2.80 (d, 9 H, J = 14 Hz, NCH₃); Cyclohexanring: ABC-System mit δ_A = 1.66 (*J*_{AB} = 17 Hz), δ_B = 2.58 (*J*_{AC} = 3.0 Hz), δ_C = 3.47 (*J*_{BC} = 3.0 Hz). Außerdem spalten die Methinprotonen (H_c) durch eine P-H-Kopplung zu einem Dublett mit *J* = 20 Hz auf.

[143/73]