

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 9

S. 2773—3130

Hermann Stetter und Wolfgang Reinartz

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, LI¹⁾

Ein Beitrag zur Chemie des 1-Aza-adamantans

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 13. April 1972)

Die α,α' -Anellierung von β,β' -Dibrom-isobuttersäure-äthylester an die Pyrrolidin-Enamine von 1-Benzoyloxycarbonyl-piperidon-(4) (**2a**) und 1-Benzoyl-piperidon-(4) (**2b**) liefert die entsprechenden *N*-substituierten 9-Oxo-7-äthoxycarbonyl-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonane (**3a** und **3c**). Aus **3a** wurde das 2-Hydroxy-6-oxo-1-aza-adamantan-äthylenacetal (**4a**), aus **3c** das 2-Hydroxy-1-aza-adamantan (**4b**) sowie das bekannte 1-Aza-adamantan (**5**) erhalten. Die Bildung der beiden Halbaminale **4a** und **4b** sowie des 1-Aza-adamantans (**5**) muß über die nicht isolierbare Lactamzwischenstufe **6a** bzw. **6b** erfolgt sein.

Compounds with Urotropin Structure, LI¹⁾

A Contribution to the Chemistry of 1-Azaadamantane

α,α' -Anellation of ethyl β,β' -dibromoisobutyrate to the pyrrolidine enamine derivatives of 1-(benzyloxycarbonyl)-4-piperidone (**2a**) and 1-benzoyl-4-piperidone (**2b**) affords the corresponding *N*-substituted 9-oxo-7-ethoxycarbonyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonanes (**3a** and **3c**). Starting from **3a**, 2-hydroxy-6-oxo-1-azaadamantane ethyleneacetal (**4a**) was obtained, whereas **3c** led to 2-hydroxy-1-azaadamantane (**4b**) and to the known 1-azaadamantane (**5**). Formation of the two hemiaminals **4a** and **4b** as well as of 1-azaadamantane (**5**) must have proceeded *via* non-isolable lactam intermediates (**6a** and **6b**, respectively).

Ausgehend vom 1-Benzyl-piperidon-(4)²⁾ (**1a**) wurde über das Äthylenacetal³⁾ **1b** durch Hydrogenolyse das 1.4-Dioxa-8-aza-spiro[4.5]decan⁴⁾ (**1c**) erhalten. Acylierung von **1c** mit Chlorameisensäure-benzylester lieferte nach Spaltung des Dioxolanringes das 1-Benzoyloxycarbonyl-piperidon-(4) (**1d**). Analog wurde das 1-Benzoyl-piperidon-

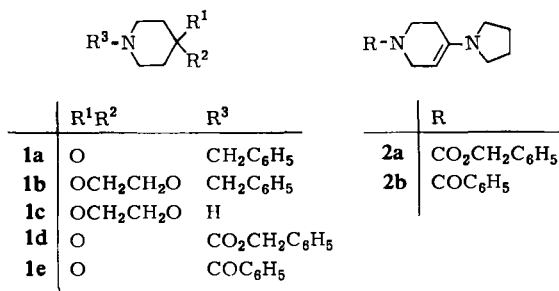
¹⁾ L. Mittel.: *H. Stetter und G. J. Steffens*, Chem. Ber. **105**, 1755 (1972).

²⁾ *B. Elpern, W. Wetterau, P. Carabateas und L. Grumbach*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4916 (1958).

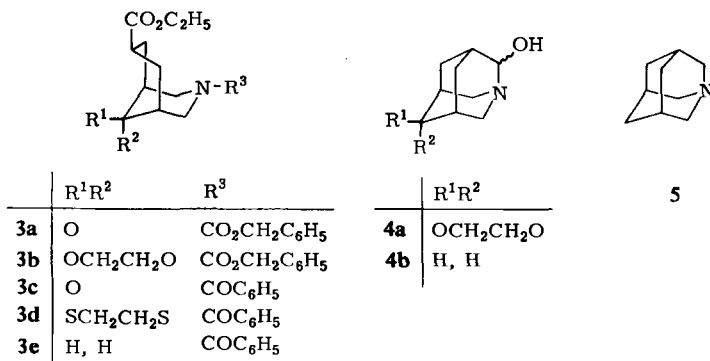
³⁾ *A. F. Casey und P. Pocha*, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 979.

⁴⁾ *K. Stach, M. Thiel und F. Bickelhaupt*, Mh. Chem. **93**, 1090 (1962).

(4)⁵⁾ (1e) erhalten. Das 1-Benzoyloxycarbonyl-piperidon-(4) ließ sich ohne Zusatz eines Katalysators leicht nach der üblichen Methode⁶⁾ in das Enamin 2a überführen.



Die Ringangliederung⁷⁻⁹⁾ von β,β' -Dibrom-isobuttersäure-äthylester an das nicht weiter gereinigte rohe Enamin 2a führte in Anwesenheit einer äquivalenten Menge Triäthylamin zum 9-Oxo-7-äthoxycarbonyl-3-benzoyloxycarbonyl-3-aza-bicyclo[3.3.1]-nonan (3a). Die katalytische Hydrogenolyse des hieraus leicht zugänglichen Äthylenacetals 3b in siedendem Toluol mit Hilfe von Palladiummohr lieferte in hohen Ausbeuten 2-Hydroxy-6-oxo-1-aza-adamantan-äthylenacetal (4a). Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Halbaminale mit Adamantanstruktur, bei dem die Ausbildung des zugehörigen Carbimoniumions und die sich zwangsläufig bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen anschließende Reduktion zum 1-Aza-adamantan (5) infolge der Gültigkeit der Bredtschen Regel nicht möglich ist. Die Stabilität dieses cyclischen Halbaminale steht im Einklang mit der Bildung des 1-Hydroxy-2-aza-adamantans¹⁰⁾ durch reduktive Alkylierung von Ammoniak mit 3.7-Dioxo-bicyclo[3.3.1]nonan.



Interessant ist die Bildung des Halbaminale 4a bei den hier angewendeten Reaktionsbedingungen. Ringschlußreaktionen zu Lactamen bei katalytischen Hydrierun-

⁵⁾ J. D. Baty, G. Jones und C. Moore, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 2645.

⁶⁾ G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szumskovicz und R. Terrell, J. Amer. chem. Soc. **85**, 207 (1963).

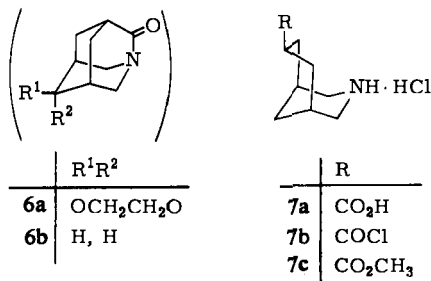
⁷⁾ H. Stetter und H.-G. Thomas, Chem. Ber. **101**, 1115 (1968).

⁸⁾ H. Stetter, H.-G. Thomas und K. Meyer, Chem. Ber. **103**, 863 (1970).

⁹⁾ W. N. Speckamp, J. Dijkink, A. W. J. D. Dekkers und H. O. Huisman, Tetrahedron [London] **27**, 3143 (1971).

¹⁰⁾ H. Stetter, P. Tacke und J. Gärtner, Chem. Ber. **97**, 3480 (1964).

gen sind bekannt¹¹⁾. Die Bildung des Halbaminals **4a** ist nur durch die Reduktion der intermediär gebildeten, nicht isolierbaren Lactamzwischenstufe **6a** zu erklären. Dazu muß zusätzlich noch gefordert werden, daß die Carbonylgruppe eine den Ketonen ähnliche Reaktivität aufweist, was auch für ein nicht mesomeriestabilisiertes Lactam vom Chinuclidotyp¹²⁾ zu erwarten ist.



Für die Darstellung des in 6-Stellung unsubstituierten 2-Hydroxy-1-aza-adamantans (**4b**) mußte ein modifizierter Syntheseweg mit einer gegen Raney-Nickel stabilen Schutzgruppe am Stickstoff Verwendung finden.

1-Benzoyl-piperidon-(4) (**1e**) erwies sich als geeignetes Ausgangsmaterial. Durch Einsatz des rohen Enamins **2b** in die Ringangliederungsreaktion wurde **3c** erhalten, dessen Äthylendithioacetal **3d** sich mit Raney-Nickel gut zum 3-Benzoyl-7-äthoxycarbonyl-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonan (**3e**) entschweifeln ließ.

Das durch totale Verseifung mit konzentrierter Salzsäure erhaltene Amin-hydrochlorid **7a** wurde mit Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid **7b** übergeführt, das mit Methanol zum 7-Methoxycarbonyl-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonan-hydrochlorid (**7c**) umgesetzt wurde. Aus **7c** wurde durch Behandlung mit stark basischem Ionenaustauscher der freie Ester erhalten, dessen Hydrierung über Palladiummohr in siedendem Toluol zum 2-Hydroxy-1-aza-adamantan (**4b**) führte. Die Bildung dieses Halbaminals ist ebenfalls nur durch Reduktion der intermediär gebildeten, nicht isolierbaren Lactamzwischenstufe **6b** zu erklären.

Einen weiteren Hinweis für das Auftreten dieses nicht zur Mesomeriestabilisierung befähigten Lactams **6b** lieferte die Wolff-Kishner-Reduktion des Bicyclus **3c**. Aus dem anfallenden Reaktionsgemisch konnte neben dem als Hauptprodukt isolierten Hydrobromid des 7-Carboxy-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonans auch 1-Aza-adamantan (**5**) isoliert werden. Da normale Säureamidgruppen der Wolff-Kishner-Reduktion nicht zugänglich sind, beweist diese Reaktion erneut das Auftreten der nicht mesomeriestabilisierten Zwischenstufe **6b**.

Obwohl die Bildung von **4a**, **4b** sowie des 1-Aza-adamantans (**5**) über die Lactamzwischenstufe **6a** bzw. **6b** erfolgt sein muß, blieben Versuche zu deren Isolierung vorläufig ohne Erfolg.

Wir danken dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf, sehr für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹¹⁾ F. Zymalkowsky, Katalytische Hydrierungen, S. 274, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1965.

¹²⁾ H. Pracejus, Chem. Ber. **92**, 988 (1959).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden auf einem IR-Gitterspektrographen der Firma Leitz aufgenommen, die NMR-Spektren mit dem Protonenresonanzspektrometer Varian T 60 (TMS diene als innerer Standard). Die Molekulargewichte wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Mechrolab Inc., Modell 301 A, ermittelt.

8-Benzyl-1.4-dioxa-8-aza-spiro[4.5]decan (1b): Die äther. Lösung von 189 g (1 Mol) 1-Benzyl-piperidon-(4) (**1a**)² wird mit einem Überschuß äther. HCl in das entsprechende Hydrochlorid übergeführt. Dieses wird mit 90 g Äthylenglykol in 600 ccm Benzol durch azeotropen Wasserentzug zum Acetalhydrochlorid umgesetzt, das portionsweise in 800 ccm 10proz. Natronlauge eingetragen wird. Die Extraktion mit Benzol und anschließende Destillation liefert eine farblose Flüssigkeit. Ausb. 209 g (90%), Sdp.₂ 149°.

C₁₄H₁₉NO₂ (233.3) Ber. C 72.07 H 8.21 N 6.00

Gef. C 71.92 H 8.09 N 6.18 Mol.-Gew. 234 (osmometr. in Aceton)

1.4-Dioxa-8-aza-spiro[4.5]decan (1c): 116.7 g (0.5 Mol) **1b** in 500 ccm Äthanol werden in Gegenwart von 2.5 g 10proz. Palladium/Aktivkohle bei 40° und 1 at Wasserstoffdruck bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Die destillative Aufarbeitung ergibt 66 g (92%) der farblosen Verbindung, Sdp.₁₄ 97°.

1-Benzoyloxycarbonyl-piperidon-(4) (1d): Zu einer Lösung von 71.6 g (0.5 Mol) **1c** in 800 ccm Chloroform werden bei einer Temperatur < +3° aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig eine gesättigte Lösung von 53 g Natriumcarbonat sowie 85.3 g (0.5 Mol) Chlorameisensäurebenzylester getropft. Nach 15stdg. Rühren wird die Chloroformphase abgetrennt und das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Das so erhaltene rohe 8-Benzoyloxycarbonyl-1.4-dioxa-8-aza-spiro[4.5]decan wird in 300 ccm Essigsäure gelöst, mit 300 ccm Wasser versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird unter Kühlung bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird die zurückbleibende Flüssigkeit destilliert. Ausb. 83 g (71%), Sdp._{0.4} 155°.

C₁₃H₁₅NO₃ (233.3) Ber. C 66.94 H 6.48 N 6.01

Gef. C 66.93 H 6.43 N 5.94 Mol.-Gew. 231 (osmometr. in Aceton)

1-Benzoyl-piperidon-(4) (1e): Zu einer Emulsion von 71.6 g (0.5 Mol) **1c** in 400 ccm Wasser werden bei 0° gleichzeitig eine Lösung von 25 g Natriumhydroxid in 100 ccm Wasser und aus einem zweiten Tropftrichter 84 g Benzoylchlorid getropft. Durch Zusatz einiger Tropfen Methylrot zum Reaktionsgemisch läßt sich die Zutropfgeschwindigkeit so einstellen, daß stets etwas Natronlauge im Überschuß vorhanden ist. Wenn der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, wird mit Benzol extrahiert. Aus der organischen Phase wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das zurückbleibende rohe 8-Benzoyl-1.4-dioxa-8-aza-spiro[4.5]decan wird in 300 ccm Essigsäure gelöst und in der Hitze mit 300 ccm Wasser versetzt, anschließend wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei **1d** ergibt 70 g (69%) **1e**, Sdp._{0.2} 160°, Schmp. 58–60°.

C₁₂H₁₃NO₂ (203.2) Ber. C 70.92 H 6.45 N 6.89

Gef. C 70.93 H 6.49 N 6.81 Mol.-Gew. 206 (osmometr. in Benzol)

9-Oxo-7-äthoxycarbonyl-3-benzoyloxycarbonyl-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonan (3a): 116.6 g (0.5 Mol) **1d** werden in 500 ccm Benzol mit 100 ccm Pyrrolidin am Wasserabscheider in einer N₂-Atmosphäre zum entsprechenden Enamin **2a** umgesetzt. Nach beendetet Wasserabscheidung wird i. Vak. das überschüssige Pyrrolidin und das Benzol abdestilliert.

Das Enamin **2a** wird in 750 ccm absol. Acetonitril mit 55 g absol. Triäthylamin versetzt. Zu der in einer N₂-Atmosphäre zum Rückfluß erhitzten Lösung wird im Verlauf von 3 Stdn. eine Lösung von 137 g β,β' -Dibrom-isobuttersäure-äthylester (0.5 Mol) in 750 ccm absol. Acetonitril getropft. Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird mit 1 l Wasser versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird aus dem Reaktionsgemisch das Acetonitril abdestilliert und das ausfallende Öl mit CHCl₃ aufgenommen. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird mehrfach mit Äther ausgekocht. Die Ätherlösung wird über eine Säule mit „Aluminiumoxid S neutral aktiv 2“ (Riedel-de Haen) filtriert, eingengt und auf -30° abgekühlt. Es kristallisieren 102 g (59%) farblose Kristalle vom Schmp. 63–65°.

C₁₉H₂₃NO₅ (345.4) Ber. C 66.07 H 6.71 N 4.06

Gef. C 66.24 H 6.88 N 4.15 Mol.-Gew. 336 (osmometr. in Aceton)

9-Oxo-7-äthoxycarbonyl-3-benzoyloxycarbonyl-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonan-äthylencetal (**3b**): 69.1 g (0.2 Mol) **3a** werden mit 15 g dest. Äthylenglykol und 5 g *p*-Toluolsulfonsäure in 500 ccm Benzol am Wasserabscheider umgesetzt. Anschließend wird die organische Phase mit 250 ccm 4proz. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser nachgewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und dann zur Trockene eingengt. Das zurückbleibende Öl wird in Äthanol aufgenommen und durch Abkühlen auf -40° zur Kristallisation gebracht. Ausb. 71 g (91%), Schmp. 78–80°.

C₂₁H₂₇NO₆ (389.5) Ber. C 64.77 H 6.99 N 3.60

Gef. C 64.79 H 7.00 N 3.69 Mol. Gew. 380 (osmometr. in Aceton)

IR (KBr): CO bei 1680 und 1720/cm.

NMR (CDCl₃): τ 2.60 (m) 5H; τ 4.87 (s) 2H; τ 6.02 (s) 4H; τ 6.07 (q) 2H; τ 6.3–8.5 11 H (nicht näher zugeordnet); τ 8.8 (t) 3H.

2-Hydroxy-6-oxo-1-aza-adamantan-äthylencetal (**4a**): Eine zum Rückfluß erhitzte Lösung von 19.5 g (0.05 Mol) **3b** wird in 400 ccm absol. Toluol über 5 g Palladiummohr im trockenen Wasserstoffstrom hydriert. Nach einer Hydrierdauer von 7 Stdn. wird vom Katalysator abfiltriert, zur Trockene eingengt und der zurückbleibende Festkörper im Soxhlet mit Äther extrahiert. Aus dem Äther werden durch Einengen 8.4 g (79%) Rohprodukt erhalten, das zur Analyse aus Acetonitril umkristallisiert wird. Ausb. 5.7 g (54%), Schmp. 183–185° (in geschmolzener Kapillare).

C₁₁H₁₇NO₃ (211.3) Ber. C 62.54 H 8.11 N 6.63

Gef. C 62.43 H 8.04 N 6.70 Mol.-Gew. 210 (osmometr. in Äthanol)

NMR (CDCl₃): τ 3.47 (s) 1H (stark konzentrationsabhängig, kann durch D₂O-Austausch als Hydroxylproton identifiziert werden); τ 5.58 (s) 1H; τ 6.03 (s) 4H; τ 6.19–8.85 11H (nicht näher zugeordnet).

9-Oxo-3-benzoyl-7-äthoxycarbonyl-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonan (**3c**): Ausgehend von 101.7 g (0.5 Mol) **1e** werden, analog wie für **3a** beschrieben, sowohl die Umsetzung zum Enamin **2b**, die Ringangliederung mit β,β' -Dibrom-isobuttersäure-äthylester als auch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durchgeführt. Ausb. 100 g (63%), Schmp. 72–74°.

C₁₈H₂₁NO₄ (315.4) Ber. C 68.55 H 6.71 N 4.44 Gef. C 68.49 H 6.81 N 4.38

IR (KBr): CO (Keton und Ester) 1720, 1700 (Schulter), ν N–CO 1640/cm.

9-Oxo-3-benzoyl-7-äthoxycarbonyl-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonan-äthylendithioacetal (**3d**): In die Lösung von 63.1 g (0.2 Mol) **3c** in 400 ccm CHCl₃ wird nach Zugabe von 28 g Äthandithiol unter Rühren bei 0° trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 8 Stdn. werden

weitere 14 g Äthandithiol zugesetzt und zur Vervollständigung der Reaktion weitere 8 Stdn. HCl eingeleitet. Das Reaktionswasser wird im Scheidetrichter abgetrennt, das Lösungsmittel destillativ entfernt und der zurückbleibende Kristallbrei aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 71.7 g (92%), Schmp. 138–139°.

$C_{20}H_{25}NO_3S_2$ (391.6) Ber. C 61.35 H 6.44 N 3.58

Gef. C 61.21 H 6.57 N 3.61 Mol.-Gew. 385 (osmometr. in Aceton)

3-Benzoyl-7-äthoxycarbonyl-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonan (3e): 97.9 g (0.25 Mol) **3d** werden mit 1 kg Raney-Nickel in 4 l Äthanol durch 7stdg. Erhitzen unter Rückfluß entschweifelt. Die Äthanol-Lösung wird dekantiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Eine anschließende Vakuumdestillation liefert die analysenreine Verbindung. Ausb. 59.5 g (79%), Sdp._{0.5} 180 bis 183°, Schmp. 83–84°.

$C_{18}H_{23}NO_3$ (301.4) Ber. C 71.73 H 7.69 N 4.65

Gef. C 72.00 H 7.78 N 4.79 Mol.-Gew. 300 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): CO (Keton) 1720; >N-CO 1620/cm.

NMR ($CDCl_3$): τ 2.55 (m) 5H; τ 5.80 (q) 2H (überlagert durch 1H); τ 6.60–8.55 12H (nicht näher zugeordnet); 8.70 (t) 3H.

7-Carboxy-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonan-hydrochlorid (7a): 60.3 g (0.2 Mol) **3e** werden mit 750 ccm 37proz. Salzsäure durch 25stdg. Erhitzen unter Rückfluß verseift. Nach dem Abkühlen der Lösung auf 0° wird zunächst durch eine Glasfilternutsche filtriert, das Filtrat zur Trockene eingengt, der Kristallbrei in 100 ccm Wasser aufgenommen, gut gekühlt, erneut filtriert und anschließend zur Entfernung gelöster Benzoesäure mehrfach ausgeäthert. Durch Einengen zur Trockene und mehrfaches Auskochen mit Acetonitril wird das farblose Hydrochlorid **7a** erhalten. Ausb. 30.1 g (73%), Schmp. 237° (nach vorherigem Sintern).

$C_9H_{16}NO_2Cl$ (205.7) Ber. C 52.55 H 7.84 N 6.81 Gef. C 52.67 H 7.82 N 6.73

7-Methoxycarbonyl-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonan-hydrochlorid (7c): 10.3 g (0.05 Mol) **7a** werden mit 100 ccm Thionylchlorid zunächst 12 Stdn. bei Raumtemp., dann 6 Stdn. bei 50° zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Thionylchlorid i. Vak. abdestilliert. Das rohe Säurechlorid **7b** wird mit 70 ccm absol. Methanol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird filtriert und zur Trockene eingengt. Das Hydrochlorid **7c** wird in möglichst wenig Methanol gelöst und durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff zur Kristallisation gebracht. Ausb. 9.8 g (89%) farbl. Nadeln, Schmp. 207° (Zers.).

$C_{10}H_{18}NO_2Cl$ (219.7) Ber. C 54.67 H 8.26 N 6.38 Gef. C 54.70 H 8.39 N 6.50

2-Hydroxy-1-aza-adamantan (4b): 6.6 g (0.03 Mol) **7c** passieren, in 100 ccm absol. Methanol gelöst, eine mit stark basischem Ionenaustauscher Lewatit M 600 gefüllte Säule. Anschließend wird bei 0° i. Vak. das Methanol völlig abgezogen und das freie Amin sofort in 300 ccm Toluol aufgenommen. Nach Zugabe von 3 g Palladiummohr wird 6 Stdn. in der Siedehitze im trockenen Wasserstoffstrom hydriert. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert und die Lösung auf 25 ccm eingengt. Beim Abkühlen fallen 1.9 g kristalline Festsubstanz aus, die im Soxhlet mit Äther extrahiert wird. Aus dem Äther wird ein reinweißes Produkt erhalten, das aus Acetonitril umkristallisiert wird. Ausb. 1.7 g (37%). Schmp. 273–274° (in zugeschmolzener Kapillare).

$C_9H_{15}NO$ (153.2) Ber. C 70.55 H 9.87 N 9.14

Gef. C 70.65 H 10.03 N 9.20 Mol.-Gew. 153 (massenspektrometr.)

1-Aza-adamantan (5): Die Lösung von 31.5 g (0.1 Mol) **3c** in 500 ccm Methanol wird mit einer durch Auflösen von 15 g Natrium in 500 ccm Methanol hergestellten Natriummethylat-

lösung sowie 100 ccm Hydrazinhydrat versetzt und im Stahlautoklaven 8 Stdn. bei 230° zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Methanol über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Der Rückstand wird in 500 ccm Wasser gelöst und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillationsrückstand läßt sich 7-Carboxy-3-aza-bicyclo[3.3.1]nonan-hydrobromid isolieren (54%). Das wäbr. Destillat wird mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mit K_2CO_3 getrocknet und anschließend zur Trockene eingengt. Der zurückbleibende halb feste Rückstand wird bei 80°/14 Torr sublimiert.

NMR ($CDCl_3$): τ 6.83 (s) 6 H; 8.03 (s) 6 H; 8.30 (s) 3 H. Da das Produkt nicht schmelzpunkt-rein ist, wird es in 10 ccm Äthanol aufgenommen und mit 5 ccm Methyljodid zum Methojodid umgesetzt, das aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.2 g (4.3 %).

$C_{10}H_{18}N_2$ (279.2) Ber. C 43.02 H 6.50 N 5.02 Gef. C 43.15 H 6.57 N 5.11

[133/72]
